

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
физики твёрдого тела Российской академии наук

На правах рукописи

Федотов Юрий Сергеевич

**АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ СОПРЯЖЕННОГО ПЕРЕНОСА ИОНОВ
И ЭЛЕКТРОНОВ В ЭЛЕКТРОДНЫХ СИСТЕМАХ ТВЕРДОКСИДНЫХ
ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук

Бредихин С.И.

Черноголовка — 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список использованных сокращений и обозначений	4
Введение.....	6
1 Обзор литературы.....	18
1.1 Применение импедансной спектроскопии для исследования электрохимических систем	18
1.2 Моделирование электродов	26
1.3 Диффузия ионов кислорода и её связь с электродными свойствами материалов	28
1.4 Выводы	34
2 Методики и образцы	36
2.1 Методика измерения спектров импеданса симметричных ячеек Ni-YSZ YSZ Ni-YSZ	36
2.1.1 Образцы.....	36
2.1.2 Методика измерения спектров импеданса симметричных ячеек Ni-YSZ YSZ Ni-YSZ	39
2.2 Метод изотопного замещения с профилированием по глубине: исследование диффузии и поверхностного обмена кислорода	41
2.2.1 Введение.....	41
2.2.2 Методика изотопного обмена	43
2.2.3 Образцы для изотопного обмена	45
2.2.4 Методика исследования профиля диффузии	46
2.2.5 Подготовка образцов для исследования профилей диффузии.....	52
2.2.6 Определение коэффициента диффузии и константы поверхностного обмена на основе профилей диффузии	53
3 Модель пористого электрода	55

3.1	Постановка задачи.....	55
3.2	Описание модели пористого электрода.....	56
3.3	Расчёт сопротивления пористого электрода постоянному току.....	64
3.4	Импеданс пористого электрода в упрощённом случае.....	68
3.5	Импеданс пористого электрода с учётом тока смещения.....	74
3.6	Выводы.....	78
4	Исследование спектров импеданса симметричных ячеек Ni-YSZ YSZ Ni-YSZ.....	80
4.1	Введение.....	80
4.2	Результаты и обсуждение.....	85
4.2.1	Эволюция импеданса во времени.....	85
4.2.2	Изменение параметров после импрегнации электрода никелем.....	89
4.3	Выводы.....	93
5	Исследование диффузии анионов кислорода в сложных оксидах.....	94
5.1	$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$	94
5.2	$\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	98
5.3	Pr_2CuO_4 и $\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_4$	101
5.4	$\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.65}$	105
5.5	$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	107
5.6	Корреляция коэффициента диффузии и константы поверхностного обмена.....	110
5.7	Выводы.....	114
	Заключение.....	116
	Выводы.....	117
	Список использованных источников.....	120
	Приложение 1.....	128

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

ТОТЭ	Твердооксидный топливный элемент
ПЭМТЭ	Топливный элемент с протон-электролитной мембраной
IEDP	Isotopic Exchange Depth Profiling
ВИМС	Вторично-ионная масс-спектрометрия
ВП ВИМС	Времяпролётная ВИМС
LSM	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$
YSZ	Yttria-stabilized zirconia, $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$
8YSZ	8мол.% Y_2O_3 в ZrO_2 — YSZ, $x \approx 0,148$
МЭБ	Мембранно электродный блок, состоящий из анода и катода, разделённых твёрдым электролитом
СЭМ	Сканирующая электронная микроскопия
ПО	Программное обеспечение
КТР	Коэффициент температурного расширения
LSTM	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$
LSGM	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,87}\text{Mg}_{0,17}\text{O}_{2,81}$
LSCF	$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$
k	Константа поверхностного обмена
t	Время
∇	Оператор Гамильтона (оператор набла)
D	Коэффициент диффузии
D^*	Коэффициент диффузии меченых атомов
\tilde{D}	Коэффициент химической диффузии
D^σ	Коэффициент диффузии проводимости
D_v	Коэффициент диффузии вакансий
f	Корреляционный фактор
c_v	Доля вакансий в решётке
N либо C	Концентрация
q	Заряд носителя тока
σ	Удельная проводимость
ρ	Удельное сопротивление

k_B	Постоянная Больцмана
T	Температура
a	Активность
v	Скорость
E	Энергия
M	Масса
I	Интенсивность потока вторичных ионов
Q	Заряд
U	Напряжение
C	Ёмкость
R	Сопротивление
μ	Химический потенциал
$\tilde{\mu}$	Электрохимический потенциал
z	Заряд в единицах элементарного заряда
c_φ	Удельная поляризационная ёмкость
φ	Электрический потенциал либо фазовый угол
j	Плотность тока
ε	Диэлектрическая проницаемость
ε_0	Универсальная электрическая постоянная
h	Толщина
e	Заряд электрона
ω	Круговая частота
i	Мнимая единица

ВВЕДЕНИЕ

По мере развития цивилизации вследствие технического прогресса, роста численности населения и повышения среднего уровня жизни неуклонно растёт потребление электроэнергии. Основным способом для выработки электроэнергии традиционно являются сжигание полезных ископаемых, которые, к сожалению, исчерпаемы. Добыча и сжигание топлива сопровождаются вредными выбросами, негативно влияющими на окружающую среду. Исчерпаемость энергоресурсов побуждает ведущие страны к поиску, поддержке и развитию технологий, способных увеличить эффективность преобразования запасённой в топливе энергии в электрическую. При этом рассматриваются как совершенствование традиционных способов генерации, так и исследование альтернативных. Экологичность альтернативных технологий в данном случае выступает как дополнительное конкурентное преимущество перед традиционными, а в ряде случаев может даже выходить на первый план.

Традиционная электроэнергетика основана на двухступенчатых, так называемых, машинных методах преобразования энергии: в них топливо сжигают и тепловую энергию преобразуют сначала в механическую с помощью паровых котлов и турбин, а затем в электрическую с помощью индукционных электрогенераторов. Основные потери в таком случае имеют место в первом преобразовании, поскольку, как известно из второго начала термодинамики, полностью тепло в работу превратить невозможно, и его КПД ограничен сверху КПД цикла Карно.

Наиболее эффективная из эксплуатируемых электростанций большой (570 МВт) мощности, работающая по парогазовому циклу, продемонстрировала КПД несколько больший 60 % и это значение является близким к предельной экономически целесообразной величине для машинного преобразования на обозримом уровне развития традиционных технологий. Энергетические установки (ЭУ) на основе топливных элементов позволяют значительно увеличить КПД преобразования внутренней энергии топлива в электрическую как

в диапазоне малых мощностей в простом и когенерационном циклах (до 60%), так и в диапазоне больших мощностей в гибридном цикле с газотурбинными, паросиловыми и парогазовыми установками (до 75%), обладая при этом очень высокими экологическими показателями. Можно с уверенностью утверждать, что на сегодня не известна иная экономически оправданная технология, способная конкурировать по этим критериям с технологией топливных элементов. В настоящее время широкое распространение топливных элементов тормозится, в основном, высокими ценами предлагаемых производителями энергоустановок и технология находится в стадии активного развития в направлении снижения цены и увеличения надёжности.

В то же время топливные элементы имеют ряд других преимуществ, которые могут оказаться критически важными для специальных применений. Они позволяют создать энергоустановку с большим временем автономной работы (порядка года и более), что в перспективе кардинально снижает стоимость электроэнергии на удалённых объектах, к примеру, участках газопроводов с катодной защитой.

Топливные элементы — это электрохимические устройства для прямого преобразования химической энергии, высвобождающейся при реакции топлива с окислителем, в электроэнергию. Они работают по принципу гальванических элементов: на катоде происходит восстановление окислителя, на аноде — окисление топлива. Катод и анод, обладающие электронной проводимостью, соединены посредством электролита, который разделяет топливо и окислитель и является электронным диэлектриком, но хорошо проводит ионы, участвующие в обеих половинах пространственно разделённой окислительно-восстановительной реакции. В состоянии равновесия между катодом и анодом возникает электрическая разность потенциалов, обусловленная наличием ЭДС и определяемая свободной энергией Гиббса реакции:

$$\Delta\varphi_{oc} = \varepsilon = \frac{\Delta G_r}{n_e F} \quad (1)$$

Характерная ЭДС одного элемента составляет величину порядка 1 В. При замкнутых на внешнюю нагрузку электродах в цепи течёт ток, и топливный элемент генерирует электроэнергию, совершая работу. Теоретически, элемент работает до тех пор, пока топливо и окислитель подводятся к электродам, а продукты реакции отводятся от них. Объединяя несколько элементов последовательно в батарею, можно достичь больших значений напряжения и мощности, вырабатываемых единичным устройством. К настоящему времени разработано большое количество разновидностей топливных элементов. В целом они классифицируются по типам электролита, топлива и окислителя и по рабочей температуре. Относительно развиты технологии щелочных, расплав-карбонатных, водородных с протон-электролитной мембраной (ПЭМТЭ) и твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ).

Наиболее активно в последнее время развиваются водородные топливные элементы и ТОТЭ в связи с появлением необходимых материалов, технологий и методик, без которых они довольно долгое время оставались перспективными лабораторными прототипами, не имеющими коммерческого применения. Низкотемпературные ПЭМТЭ, работающие только на чистом водороде, нацелены в основном на мобильные и маломасштабные применения: транспорт, носимые устройства, автономные устройства с низким энергопотреблением, в то время как более инертные, всеядные с точки зрения используемых топлив, и энергоэффективные ТОТЭ предназначены скорее для стационарной генерации: домашних комбинированных электро-теплогенераторов, гибридных энергоустановок с дожиганием отработанных газов в турбинах, автономных энергоустановок на станциях катодной защиты трубопроводов.

Настоящая диссертационная работа посвящена исследованиям особенностей переноса заряда в электродах ТОТЭ. Основу твердооксидных топливных элементов составляет мембрана анионного проводника — твердого электролита. В композиционном аноде при температурах 500°C–1000°C протекает реакция окисления газообразных производных углеводородов, преимущественно

водорода и угарного газа, анионами кислорода. В композиционном катоде протекает реакция диссоциации и восстановления адсорбированных молекул кислорода с образованием анионов кислорода. Принцип работы ТОТЭ представлен на рисунке 1.

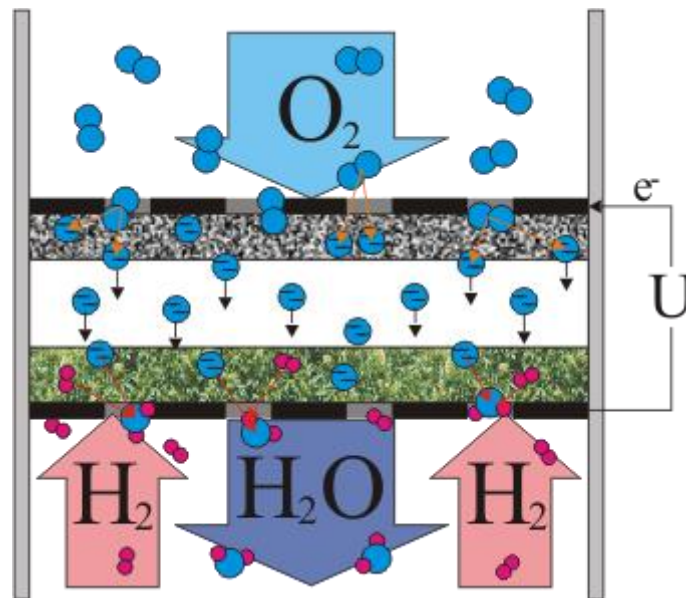


Рисунок 1 — Принцип работы ТОТЭ

Историю развития ТОТЭ можно отсчитывать от 1899 года, когда Нернст открыл класс твёрдооксидных электролитов — твёрдых веществ с аномально высокой проводимостью по ионам кислорода. Обнаруженный тогда материал, кубический диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия (YSZ), до сих пор остаётся основным материалом электролита в ТОТЭ благодаря уникально удачному сочетанию электрических и механических свойств. Тогда же родилась идея создания ТОТЭ, но первая публичная демонстрация рабочего образца была проведена только в 1937 году Бауром и Прайсом. Плотности мощности образцов того времени были недостаточны для того, чтобы заинтересовать общественность, и на долгое время исследования ТОТЭ были практически заморожены. Первый заметный импульс технология ТОТЭ получила в 1960-х годах, когда было запущено несколько исследовательских программ преимущественно для военных и космических нужд. Тогда удалось оптимизировать и существенно улучшить характеристики твёрдого электролита YSZ, сделать первые шаги в поиске электродных материалов. Второе ускорение

наблюдалось с середины 1980-х. Тогда передовые исследования велись в корпорациях Westinghouse (США), Siemens (Германия), Fuji Electric (Япония). Больших успехов удалось добиться в поздние годы СССР сотрудникам уральского института высокотемпературной электрохимии (Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН). С нулевых годов нового столетия стартовал новый виток исследований и разработок в области ТОТЭ, обусловленный появлением первых промышленных образцов энергоустановок на ТОТЭ, поставляемых пока ограниченным кругам потребителей в рамках широкомасштабных полевых испытаний компаний-разработчиков. Следующим шагом, который реализуется в настоящее время, является свободная продажа на открытом рынке.

Перечислим кратко основные преимущества ТОТЭ, которые делают оправданными усилия, направленные на научно-исследовательские и технологические работы в этой области:

- 1) Высокий электрический КПД преобразования энергии (до 60% и даже выше), сравнимый с максимальным КПД крупномасштабных современных турбин.
- 2) Экологичность, обусловленная каталитическим окислением топлива при умеренных температурах и отсутствием смазочных материалов.
- 3) Масштабируемость и модульность, позволяющая создавать относительно небольшие энергоустановки мощностью 5–10 кВт с высокими КПД.
- 4) Высокопотенциальное тепло на выходе, которое может быть использовано как в турбине для выработки дополнительной электроэнергии, так и для отопления (в отличие от ПЭМТЭ).
- 5) Способность работы на газе-риформате, получаемом из углеводородных ископаемых топлив, с электрохимическим окислением всех основных составляющих (в отличие от ПЭМТЭ).

В настоящее время параллельно развиваются два основных класса ТОТЭ: электролит-поддерживаемые и анод-поддерживаемые. Они отличаются тем, какой

из функциональных слоёв, электролит или анод, обеспечивает механическую прочность элементу за счёт большей толщины. По причине более высокого удельного сопротивления твёрдого электролита по сравнению с анодом анод-поддерживаемые элементы демонстрируют рабочие температуры на 100–150°С ниже. В то же время к преимуществам электролит-поддерживаемых ТОТЭ относятся большая надёжность и возможность использовать альтернативные аноды, оптимизированные под конкретное топливо.

Основными задачами, стоящими перед исследователями и технологами, работающими в области ТОТЭ, являются уменьшение внутреннего сопротивления элементов, снижение рабочей температуры и снижение себестоимости масштабного производства. Как легко заметить, эти три задачи находятся в тесной связи и даже противоречии друг с другом, поэтому их следует решать в комплексе, учитывая взаимное влияние. Настоящая диссертационная работа посвящена анализу и моделированию процессов переноса носителей заряда и смены типов носителей заряда, протекающих в электродах ТОТЭ, с целью определения путей оптимизации электродов и, в конечном итоге, минимизации вклада сопротивлений электродов в общее внутреннее сопротивление ТОТЭ.

В электродах ТОТЭ происходит смена типа носителей заряда: ток преобразуется из электронного в анионный в катоде и из анионного в электронный в аноде. Смена носителя заряда связана с протеканием электрохимической реакции с участием газообразных реагентов и/или их продуктов. Поэтому очевидно, что реакция наиболее интенсивно протекает там, где возможен свободный транспорт ионов к/от электролита, электронов к/от внешней цепи и газа от газового объёма. Для того, чтобы использовать весь объём электрода, последний должен быть пористым: иначе реакция будет протекать только на внешней поверхности. В электродах протекает большое число взаимосвязанных процессов, влияющих на их работу: адсорбция/десорбция, окислительно-восстановительные реакции, газовый транспорт, транспорт частиц

по поверхности, заряженных и нейтральных, транспорт частиц в объёме. Все эти процессы неравномерно сложным образом распределены, что делает вычисление сопротивления электрода протекающему току и, в общем случае, его импеданса, непростой задачей. Таким образом, для нахождения путей оптимизации электродов необходимо выявить основные факторы, определяющие сопротивление электродов и разработать методы их количественной оценки.

Большой класс электродных материалов ТОТЭ составляют смешанные электронно-ионные проводники, характеризующиеся относительно высокими показателями проводимости как по анионам кислорода, так и по электронам. Довольно часто электронная компонента проводимости значительно превосходит ионную, так что измерение последней становится затруднительным. В этом случае надёжным способом получить информацию об ионной проводимости является измерение коэффициента самодиффузии ионов, напрямую связанного с проводимостью. Для измерения коэффициента самодиффузии применяется метод меченых атомов и, в частности, метод изотопного обмена с газовой фазой. Немаловажным достоинством данного метода служит то, что одновременно с коэффициентом диффузии из эксперимента можно получить константу поверхностного обмена, напрямую связанную с активностью материала к окислительно-восстановительной реакции на поверхности и, в конечном итоге, с эффективностью электрода.

Цель работы

Целью работы является **определение путей повышения эффективности электродов ТОТЭ**. Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- 1) Разработать универсальную макроскопическую модель пористого электрода и с её помощью получить аналитическое выражение, связывающее импеданс электрода с частотой, электронной и ионной проводимостью материала, толщиной электрода.
- 2) Провести проверку теоретических результатов, полученных на основе модели пористого электрода, сопоставлением с экспериментальными

данными. Продемонстрировать возможность применения модели для анализа таких данных.

- 3) Исследовать температурную зависимость коэффициента диффузии кислорода и константы поверхностного обмена кислорода в следующих сложных оксидах: $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, Pr_2CuO_4 , $\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_4$, $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.65}$, $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$.

Научная новизна

Впервые получено аналитическое выражение импеданса пористого электрода с учётом токов смещения. Для этого в общем виде вычислен импеданс электрической цепи распределённых элементов 6 типов, имеющей топологию трёхгранной призмы. Показано, что для типичного электрода поправки в импеданс, вызванные токами смещения, малы и ими можно пренебречь. Новыми являются результаты исследования диффузии кислорода в сложных оксидах $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, Pr_2CuO_4 , $\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_4$, $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.65}$, $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$. Впервые показано, что в слоистых купратах празеодима высокий коэффициент диффузии коррелирует с наличием слоёв типа каменной соли. Установлено, что гипотеза, изложенная в литературе, о прямой связи электронной проводимости в материале с характером корреляции между коэффициентом диффузии и константой поверхностного обмена противоречит результатам экспериментальных исследований, полученным в диссертации.

Основные положения, выносимые на защиту

- 1) Одномерная модель пористого электрода на основе распределённых элементов, описывающая происходящий в объёме электрода процесс смены носителей заряда, проведённый с её помощью расчет импеданса пористого электрода в зависимости от частоты, электронной и ионной проводимости материала и толщины электрода.

- 2) Результаты исследования спектров импеданса симметричных ячеек Ni-YSZ|YSZ|Ni-YSZ, проанализированные с помощью выводов модели пористого электрода.
- 3) Результаты исследования диффузии и поверхностного обмена кислорода в оксидных материалах со смешанной проводимостью: $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, Pr_2CuO_4 , $\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_4$, $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.65}$, $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$. Выводы о перспективах применения данных материалов в ТОТЭ.

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы. Объём диссертации составляет 128 страниц и включает 53 рисунка и 3 таблицы.

В первой главе приведён обзор литературы в областях аналитического моделирования спектров импеданса пористых электродов и исследования диффузии ионов кислорода в твёрдых телах методом IEDP.

Во второй главе описаны экспериментальные образцы и методики, применявшиеся для их исследования.

Третья глава посвящена моделированию пористых электродов и расчёту их сопротивления постоянному и переменному току в зависимости от толщины, параметров составляющих веществ и микроструктуры.

Четвёртая глава описывает экспериментальное исследование керметных анодов ТОТЭ в симметричных элементах и сопоставление полученных данных с теоретическими результатами третьей главы.

Пятая глава содержит результаты экспериментального исследования диффузии меченых атомов кислорода в сложных оксидах, большинство из которых новые и не исследовались ранее.

Публикации

Результаты исследований, проведённых в ходе работы по теме диссертации, опубликованы в 5 работах:

- 1) Kaluzhskikh, M.S. High-temperature crystal structure and transport properties of the layered cuprates Ln_2CuO_4 , $\text{Ln}=\text{Pr}$, Nd and Sm / M.S. Kaluzhskikh, S.M. Kazakov, G.N. Mazo, S.Ya. Istomin, E.V. Antipov, A.A. Gippius, Yu. Fedotov, S.I. Bredikhin, Yi Liu, G. Svensson, Z. Shen // *Journal of Solid State Chemistry*. — 2011. — 184. — pp. 698–704.
- 2) Kolotygin, V.A. Electrical, electrochemical, and thermomechanical properties of perovskite-type $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-y}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.15-0.75$, $y=0-0.05$) / V.A. Kolotygin, E.V. Tsipis, A.I. Ivanov, Y.A. Fedotov, I.N. Burmistrov, D.A. Agarkov, V.V. Sinitsyn, S.I. Bredikhin, V.V. Kharton // *Journal of Solid State Electrochemistry*. — 2012. — V. 16. — pp. 2335–2348.
- 3) Fedotov, Y. Continuum modeling of solid oxide fuel cell electrodes: introducing the minimum dissipation principle / Y. Fedotov, S. Bredikhin // *Journal of Solid State Electrochemistry*. — 2013. — DOI 10.1007/s10008-013-2063-x.
- 4) Istomin, S.Ya. Crystal structure and high-temperature electrical conductivity of novel perovskite-related gallium and indium oxides / S.Ya. Istomin, E.V. Antipov, Yu.S. Fedotov, S.I. Bredikhin, N.V. Lyskov, S. Shafeie, G. Svensson, Y. Liu, Z. Shen // *Journal of Solid State Electrochemistry*. — 2013. — DOI 10.1007/s10008-013-2190-4.
- 5) Mazo, G.N. Influence of structural arrangement of R_2O_2 slabs of layered cuprates on high-temperature properties important for application in IT-SOFC / G.N. Mazo, S.M. Kazakov, L.M. Kolchina, S.Ya. Istomin, E.V. Antipov, N.V. Lyskov, M.Z. Galin, L.S. Leonova, Yu.S. Fedotov, S.I. Bredikhin, Yi Liu, G. Svensson, Z. Shen // *Solid State Ionics*. — 2014. — V. 257. — pp. 67–74.

Личный вклад автора

Автор самостоятельно разработал и развил одномерную модель пористого электрода на основе эквивалентных схем распределённых элементов, поставил задачу и руководил дипломной работой по экспериментальной проверке выводов аналитического моделирования на симметричных ячейках ТОТЭ, обработал и сопоставил результаты. Все этапы экспериментального исследования диффузии кислорода в сложных оксидах, за исключением синтеза веществ и спекания керамики методом ИПС, выполнялись лично автором, при этом постановка задачи и выбор объектов исследования осуществлялись различными группами авторов.

Апробация работы

Основные результаты диссертации доложены автором на следующих конференциях:

- 12th European Conference on Solid State Chemistry, Мюнстер, Германия, 2009.
- 18 International Conference on Solid State Ionics, Варшава, Польша, 2011.
- 10th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport, Черногоровка, 2012.
- 10 International Symposium on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications, Дрезден, Германия, 2012.
- Всероссийская конференция с международным участием "Топливные элементы и энергоустановки на их основе", Черногоровка, 2013.
- 19th International Conference on Solid State Ionics, Киото, Япония, 2013.
- 10-я Международная конференция "Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики", Черногоровка, 2014.
- Всероссийская конференция с международным участием "Топливные элементы и энергоустановки на их основе", Черногоровка, 2015.

- «Научное приборостроение – современное состояние и перспективы развития», Москва, 2016.
- «Фундаментальная наука - Армия», Московская область, 2016.
- «Четвертая Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», Суздаль, 2017.

1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Применение импедансной спектроскопии для исследования электрохимических систем

В электрохимических системах протекает большое количество взаимосвязанных процессов. Транспорт заряженных частиц различных типов в градиентах электрохимического потенциала в объёме проводников, по границам зёрен и на поверхности, диффузия нейтральных частиц, сорбция, электрохимические реакции. Далеко не всегда можно поставить эксперименты таким образом, чтобы выделить и изучить каждый элементарный процесс в отдельности, чаще приходится иметь дело с минимальными группами сопряжённых процессов. В таком случае результатов измерения, например, вольт-амперной характеристики топливного элемента или даже поляризационной кривой отдельного электрода недостаточно для получения исчерпывающей информации о механизмах его работы. Импедансная спектроскопия значительно расширяет возможности электрического подхода к исследованию электрохимических систем, позволяя в каждой точке поляризационной кривой измерить две частотные функции, которые содержат большое количество дополнительной информации о свойствах процессов, вносящих вклады в общее сопротивление [1–3].

Метод основан на том факте, что каждому элементарному процессу, протекающему в электрохимической системе, присуще не только сопротивление, но и некоторая ёмкость, а значит и некоторая характерная частота релаксации, в окрестностях которой импеданс, связанный с данным процессом, существенно меняется. Импеданс такой системы зависит от частоты, а конкретный вид этой зависимости, спектр импеданса, несёт информацию об элементарных электрохимических процессах. Напрямую измерение спектров импеданса осуществляется потенциостатическим или гальваностатическим способом в зависимости от того, что на образце фиксируется, а что измеряется — напряжение или ток. Рисунок 2 иллюстрирует процесс измерения, в котором постоянное

напряжение суммируется с переменным сигналом, и измеряется амплитуда переменного тока и сдвиг фаз. Кроме самого стандартного и широко используемого метода, при котором подаваемый сигнал имеет синусоидальную форму, применяются и другие, к примеру, измерение отклика на ступенчатое изменение входного сигнала или на входной сигнал со спектром белого шума.

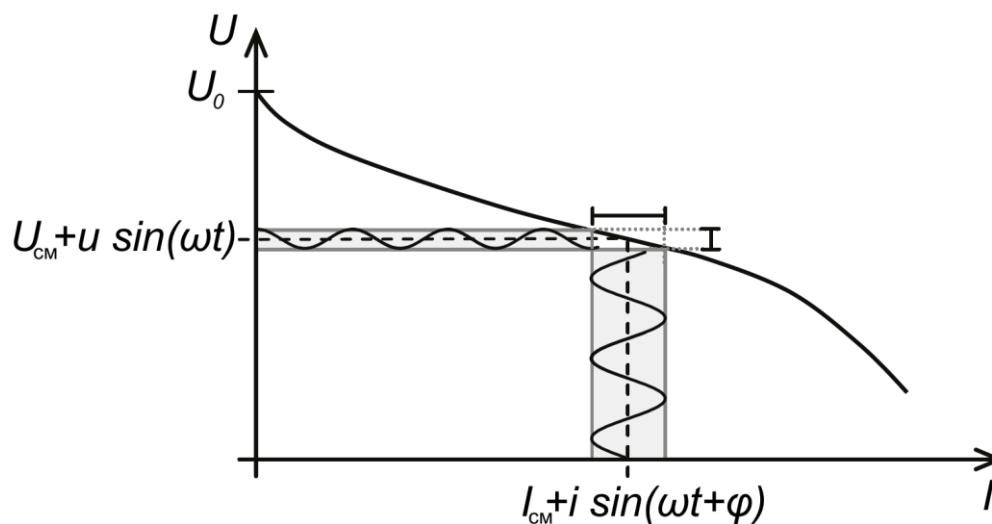


Рисунок 2 — Иллюстрация процесса измерения импеданса [4]

Анализ поведения различных участков спектра при перемещении по вольт-амперной кривой и изменении внешних условий помогает идентифицировать их и сопоставить соответствующим электрохимическим процессам. Для этого применяют в том числе аппроксимацию экспериментальных спектров модельными, рассчитанными на основе эквивалентных цепей, сопоставляемых данной электрохимической системе. Рассмотрим основные элементы, используемые при построении таких цепей.

(RC)-контур

Самой простой моделью идеального электрохимического процесса после резистора является *(RC)*-контур, состоящий из параллельного соединения резистора и конденсатора и изображённый на рисунке 3.

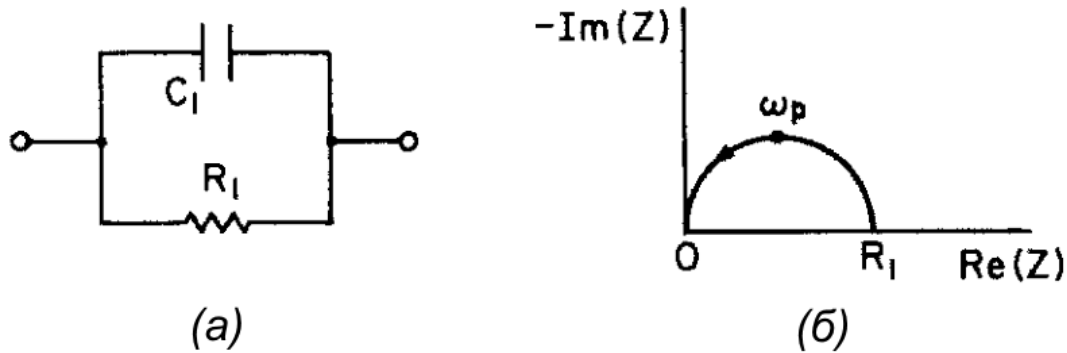


Рисунок 3 — (а) (RC) -контур, (б) вид годографа импеданса (RC) -контурa в координатах Найквиста [3]

Импеданс такого элемента:

$$Z_{(RC)} = \frac{R}{1 + i\omega RC} \quad (2)$$

В координатах Найквиста годограф имеет вид проходящей через начало координат полуокружности, центр которой лежит на действительной полуоси, диаметр равен сопротивлению резистора, а верхняя точка соответствует круговой частоте $\omega = 1/RC$. Именно по этой причине для визуальной идентификации правильных полуокружностей годографы принято изображать в координатах Найквиста, в которых масштабы по осям совпадают.

(RQ) -контур

(RQ) -контур представляет собой изначально эмпирическое обобщение (RC) -контурa, описывающее часто встречающиеся в эксперименте дуги окружностей, центры которых смещены относительно действительной полуоси. Вместо конденсатора он содержит элемент постоянной фазы. *CPE* — constant phase element — обобщение резистора, катушки индуктивности и конденсатора, переходящее в них при значениях фазы φ , равных 0, -1 и 1, соответственно [5]. Основным свойством *CPE*-элемента является постоянный сдвиг фаз между током и напряжением, равный $\frac{\pi}{2}\varphi$. Его импеданс, а также импеданс (RQ) -контурa даётся выражениями:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{C(i\omega)^\varphi}, \quad Z_{(RQ)} = \frac{R}{1 + (i\omega)^\varphi RC} \quad (3)$$

Несмотря на то, что общий смысл концепции *CPE*-элемента очень широк, в электрохимической импедансной спектроскопии он прежде всего используется и рассматривается как эффективный неидеальный конденсатор, а встречающиеся значения параметра φ лежат в диапазоне 0,5–1. Одним из объяснений появления импеданса типа *(RQ)*-контура в пористых электродах служит распределённый характер времён релаксации, связанный с хаотичной неоднородностью их микроструктуры. Действительно, если *(RC)*-элементу соответствует строго определённая частота релаксации, времена релаксации *(RQ)*-элемента описываются распределением Коула-Коула [3], симметричным относительно максимума в логарифмическом масштабе. Однако эффективный импеданс *Q* или *(RQ)*-элемента с фазой между 0 и 1 может иметь большое число различных вариантов цепочек распределённых элементов из резисторов и ёмкостей [5]. Поэтому сам по себе факт наличия элемента такого рода с определённой дробной фазой не позволяет сделать вывод о природе того или иного процесса и может иметь за собой один из множества физических смыслов.

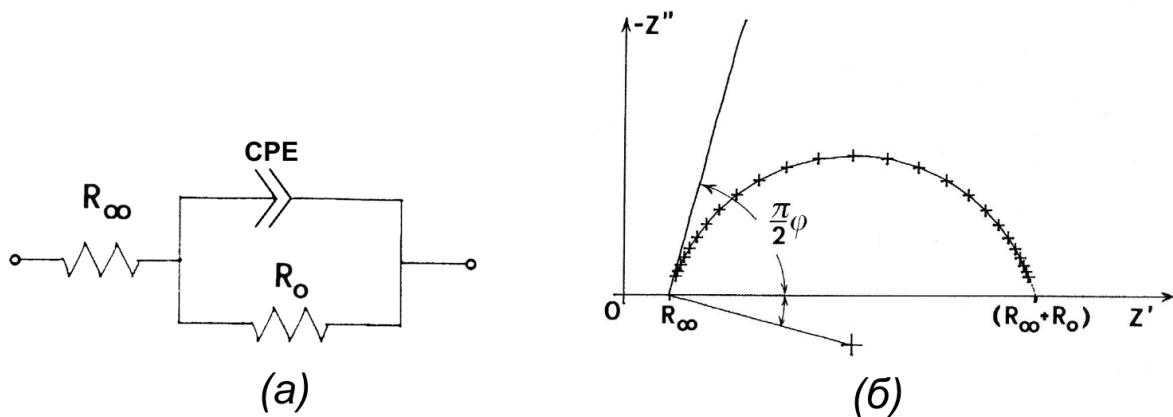


Рисунок 4 — (а) *(RQ)*-контур, (б) вид годографа импеданса *(RQ)*-контура в координатах Найквиста [5]

К примеру, в работе [6] даётся интерпретация импеданса такого типа в ионпроводящих стёклах, не имеющих пористой микроструктуры, на основе зависимости удельных проводимости и диэлектрической проницаемости

материала от частоты, связанной с корреляционными эффектами в ионной проводимости. Обозначение на схеме и вид годографа импеданса (RQ)-контура изображены на рисунке 4.

Элемент Варбурга

Элемент Варбурга был введён в 1899 году и исторически был первым в серии так называемых распределённых элементов, выражения для импеданса которых были получены из удельных свойств среды решением соответствующих уравнений [3]. Процесс, который чаще всего описывают этим элементом — диффузия нейтральных частиц, участвующих в электрохимической реакции, к плоскому электроду или узкой зоне реакции в пористом электроде. К примеру, такой случай реализуется в электрод-поддерживаемых конструкциях ТОТЭ, в которых газ преодолевает большие расстояния в пористом поддерживающем слое. Впрочем, данный элемент применим для описания любой диффузии, связанной с электрохимической реакцией на краю диффузионного участка. Импеданс, связанный с этим процессом, определяется выражением

$$Z_w = Z_0 \frac{\tanh(\sqrt{i\omega T})}{\sqrt{i\omega T}} \quad (4)$$

Здесь Z_0 — диффузионное газовое сопротивление при постоянном токе, $T = L^2/D$, L — эффективная толщина слоя, а D — эффективный коэффициент диффузии. Эквивалентная схема процесса диффузии, соответствующая такому импедансу, и общий вид годографа показаны на рисунке 5. Обсуждение того, как транспорт нейтральных частиц может описываться эквивалентными электрическими схемами, содержится далее, в Главе 3, исчерпывающе этот вопрос был рассмотрен Адлером [7]. Заметим, что особенного смысла дублирование резисторов в эквивалентной схеме на рисунке 5 сверху и снизу имеет и, вероятно, добавлено из стремления к симметрии или по аналогии со схемами двухжильных кабелей. В любом случае, поведение схемы не меняется, если оставить только верхние или нижние резисторы, удвоив их номинал. Поэтому в литературе встречаются оба варианта схемы.

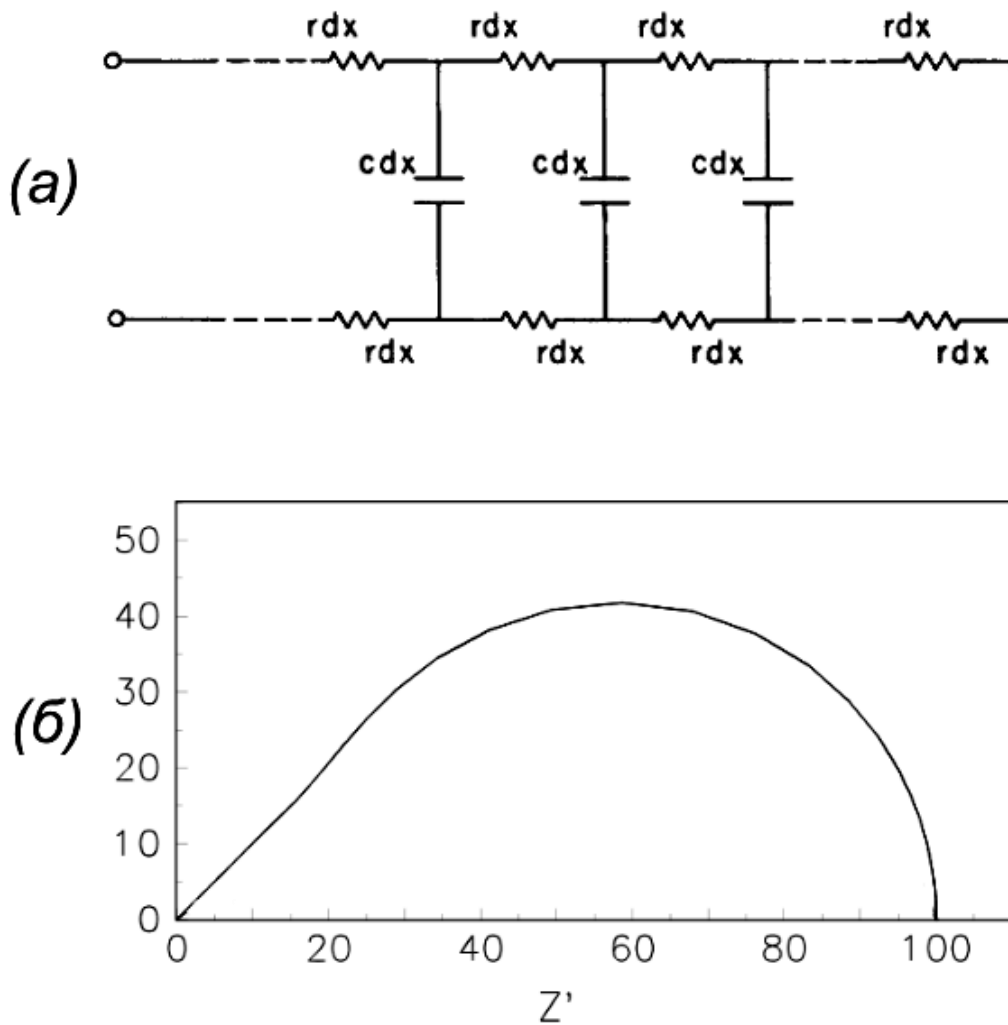


Рисунок 5 — (а) эквивалентная схема распределённого элемента Варбурга (short-circuit) (б) вид годографа импеданса Варбурга (short-circuit) [8]

Исторически сначала было получено простое решение для случая бесконечной цепочки, позже — более общее решение, учитывающее конечность длины участка диффузии. Различают два вида импеданса Варбурга: замкнутый (short-circuit) и открытый (open-circuit). Замкнутый изображён на рисунке 5а и соответствует ситуации, при которой в конце диффузионного участка расположен резервуар с постоянной концентрацией. В открытом случае самый правый вертикальный провод в эквивалентной схеме на рисунке 5а отсутствует, а модуль импеданса при низких частотах стремится к бесконечности. Такая схема

соответствует случаю нулевого потока диффундирующих частиц в конце диффузионного участка.

Важным свойством диффузионного импеданса Варбурга является наклон высокочастотного участка к действительной оси, равный 45° . В случае бесконечной длины диффузии весь годограф имеет вид луча из начала координат, делящего квадрант пополам. Это объясняется тем, что толщина участка, задействованного в процессе, зависит от частоты, а значит, от частоты зависят эффективное сопротивление и ёмкость. Если толщина диффузионной зоны конечна, ниже некоторой частоты она вся оказывается задействованной и годограф переходит в полуокружность либо вертикальную прямую.

Элемент Геришера

Следующим распределённым элементом, получившим широкое распространение и активно используемым при анализе экспериментальных данных, стал элемент Геришера, предложенный в 1951 году [9]. Его эквивалентная схема очень похожа на эквивалентную схему элемента Варбурга: отличие в резисторах, появившихся параллельно конденсаторам. Однако вкладываемый в неё физический смысл существенно иной. Такой схемой описывают диффузию, сопряжённую с распределённой по толщине реакцией, свойственной пористым электродам. Реакция при этом учитывается с помощью «утечки» в конденсаторах. В случае газовых электродов ТОТЭ это преимущественно диффузия ионов в твёрдой фазе электрода, так как она медленнее, чем диффузия в газе и определяет общую скорость реакции. Важным отличием также является то, что бесконечная цепочка даёт годограф импеданса, визуально похожий на годограф импеданса замкнутого элемента Варбурга конечной длины (рисунок 6б), то есть благодаря наличию реакции диффузия затрагивает лишь конечный участок даже при нулевой частоте, соответствующей постоянному току. Импеданс имеет вид

$$Z_G = \frac{Z_0}{\sqrt{k + i\omega}} \quad (5)$$

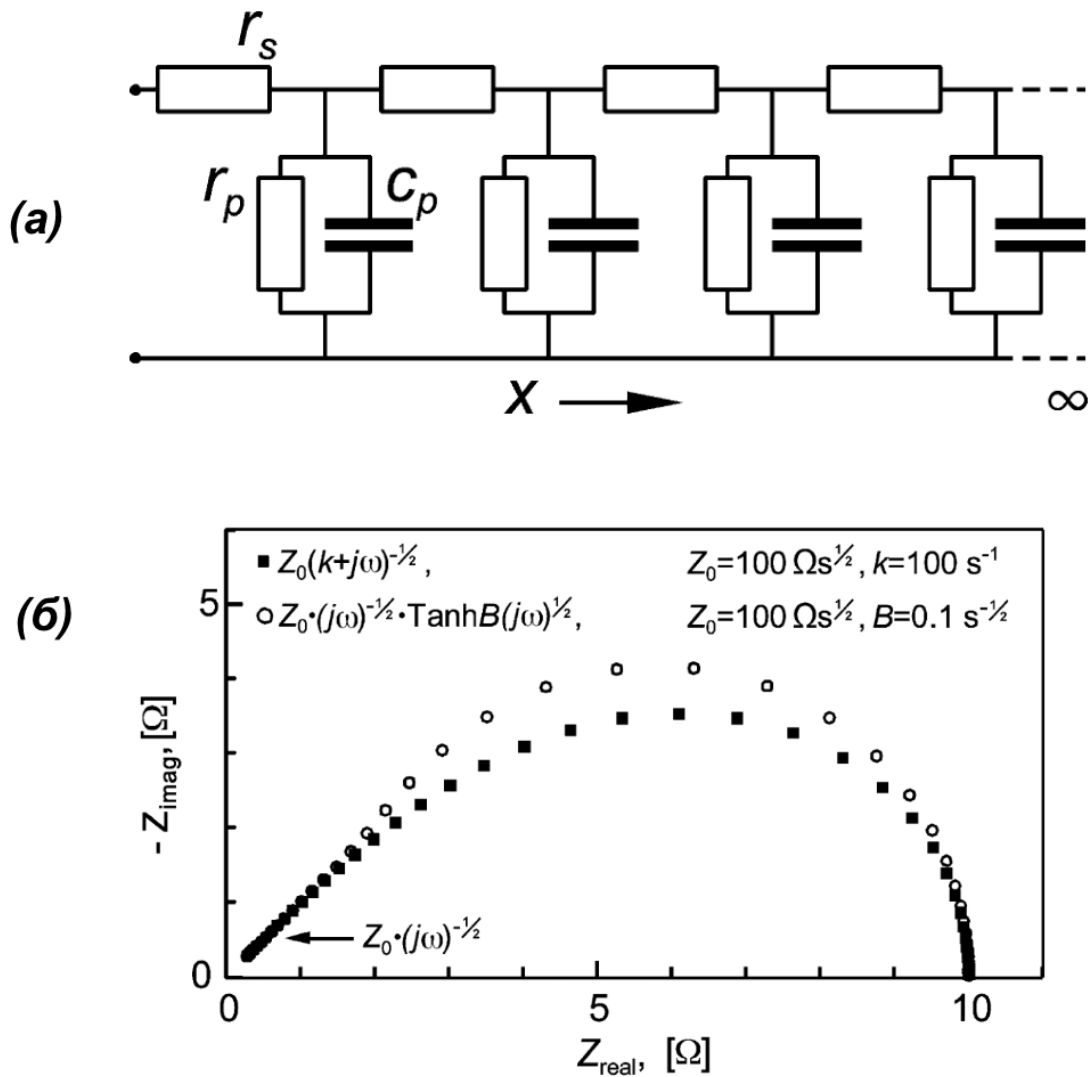


Рисунок 6 — (а) эквивалентная схема распределённого элемента Геришера
 (б) вид годографа импеданса Геришера в сравнении с импедансом Варбурга (short-circuit) [9]

Как видно из рисунка 6б, на высоких и низких частотах импедансы Геришера и Варбурга практически неразличимы, а при определённых погрешностях измерений и наложении импеданса других процессов их легко спутать и в среднечастотном диапазоне. Поэтому выбор вида аппроксимирующего импеданса следует проводить тщательно, опираясь на дополнительную информацию о лимитирующих реакцию процессах. Естественным развитием элемента Геришера стало выражение Леви, опубликованное в 1967 году и

фактически отвечающее элементу Геришера с цепочкой конечной длины [8, 10], однако ему уделяют мало внимания и практически не используют: по мнению автора настоящей работы, незаслуженно.

1.2 Моделирование электродов

В общем случае при работе топливных элементов в их пористых электродах протекают электрохимические реакции, некоторым образом распределённые в их толще. Полный ток, протекающий через любую разделяющую полюса плоскость, в стационарных условиях сохраняется и складывается из ионной и электронной компонент. Реакции приводят к изменению вдоль линий тока соотношения между ионным и электронным компонентами, постепенно преобразовывая электронный ток в ионный в катод и ионный ток обратно в электронный в аноде. Полное сопротивление электрода связано как с интерфейсными вкладами от контактов с электролитом и токосъёмом, так и с потерями на ионный и электронный транспорт в толще электрода, потерями на газовый транспорт вследствие концентрационной поляризации и поляризационными потерями из-за неравновесности реакции, протекающей с конечной скоростью. По причине распределённого характера реакции полное сопротивление не может быть простым образом разложено на сумму различных вкладов, что требует аккуратного расчёта.

Богатые возможности по экспериментальному разделению вкладов различных процессов по признаку их частоты релаксации предоставляет метод импедансной спектроскопии. В большинстве работ, связанных с обработкой экспериментальных данных спектров импеданса, используются полуэмпирические модели на основе эквивалентных схем, в которых импеданс распределённой реакции описывается различными комбинациями элементов Геришера [9], Варбурга [3], СРЕ-элемента [6] и резисторов. Общепринятая эквивалентная схема отсутствует не только для электродов вообще, но и для самых распространённых электродных материалов. К примеру, в [11] перечисляются эквивалентные схемы керметных анодов Ni-YSZ, применяемые

ведущими научными группами. Все они так или иначе описывают экспериментальные данные, что объясняется во многом избыточным количеством параметров аппроксимации, однако физическая основа, стоящая за этими схемами, либо отсутствует, либо содержит спорные предположения. Множественность вариантов наилучшим образом демонстрирует некоторую произвольность построения таких эквивалентных схем. С другой стороны, детальные и развитые модели электродов, предполагающие как аналитическое [12,13], так и численное [14–16] решения, в большом количестве встречаются в литературе. Однако чаще всего данные модели не получают практики широкого использования и применяются по большей части их авторами. Это вполне понятная ситуация для численных расчётов: их сложно воспроизвести по тексту работы, их использование зачастую подразумевает покупку дорогого специализированного ПО, и ещё сложнее аппроксимировать с их помощью экспериментальные данные, поскольку каждое вычисление импеданса само по себе требует значительных машинных ресурсов, а при аппроксимации проводятся самое меньшее десятки таких вычислений. Что касается аналитических результатов, строгие решения сложных и развитых моделей чрезвычайно громоздки, содержат большое количество трудноопределяемых параметров и при этом всё равно опираются на некоторые предположения, самое слабое из которых — возможность линеаризации всех уравнений, в том числе зависимости локального тока электрохимической реакции от локального перенапряжения. Вероятно, большинство исследователей не видит смысла в изучении таких моделей и адаптации их к своим задачам, так как в режиме средних и больших токов они в любом случае не способны точно описать экспериментальные данные из-за нарушения линейности, и при всей своей громоздкости могут даже уступать в точности аппроксимации полуэмпирическим эквивалентным цепям.

Упрощённые модели электродов, относительно удобные для обработки экспериментальных данных, также могут быть найдены в литературе [10,17,18]. Однако они обладают рядом недостатков: или выражения для сопротивления электродов получены только для случая постоянного тока, или не учтено

электронное сопротивление электрода, или рассмотрен пористый электрод с электронной проводимостью, заполненный жидким электролитом. Все они не учитывают влияния на импеданс потерь на газовый транспорт в порах электрода и токов смещения, возникающих в любом материале при поляризации, тогда как при высоких частотах они могут приводить к появлению особенностей в импедансе. Модели, учитывающие потери на газовый транспорт в электроде, сильно упрощают представление о распределённой реакции и предполагают, что она протекает в тонком слое на границе с твёрдым электролитом.

1.3 Диффузия ионов кислорода и её связь с электродными свойствами материалов

Диффузионные процессы играют важную роль в электрохимических системах и тесно связаны с процессами проводимости. Несмотря на то, что в твёрдых телах диффундирующие атомы сильно взаимодействуют с решёткой и друг с другом, в большинстве случаев законы Фика и соотношение Эйнштейна-Смолуховского, справедливые для газов, сохраняют применимость. Наличие кристаллической решётки учитывается введением нескольких коэффициентов диффузии, связанных друг с другом корреляционными и термодинамическим факторами.

Довольно часто в литературе можно встретить по отношению к диффузии кислорода в оксидах термин «самодиффузия». Этот термин был впервые применён для обозначения процессов миграции собственных атомов в простых веществах, состоящих из атомов только одного химического элемента, и подчёркивает отличие от диффузии примесных атомов — гетеродиффузии. Следуя этой логике, атомы кислорода в оксидах также являются собственными, их концентрация всегда велика, а их диффузия без изменения концентрации может быть названа самодиффузией. В случае наличия ненулевого градиента концентрации говорят о химической диффузии. При этом на миграцию атомов помимо кинетических оказывают влияние термодинамические факторы: из-за взаимодействия химический потенциал мигрирующих атомов может

нетривиально зависеть от их концентрации. Таким образом самодиффузия кислорода в оксидах означает диффузию собственного кислорода в условиях химического равновесия.

В предположении идеальной термодинамической системы, в которой химический потенциал частиц определяется выражением (что, вообще говоря, неверно для ионов в кристалле)

$$\mu = \mu^0 + k_B T \ln N, \quad (6)$$

выполняется соотношение Эйнштейна, связывающее коэффициент диффузии заряженных частиц с проводимостью [19]:

$$D^\sigma = \frac{\sigma k_B T}{N q^2} \quad (7)$$

Химпотенциал, имеющий вид (6), означает, что градиент концентрации никак не влияет на движение каждой конкретной частицы. Гипотетический коэффициент D^σ , вычисляемый таким образом, называется иногда коэффициентом хаотической диффузии, иногда коэффициентом диффузии проводимости и отражает подвижность носителей при коллективном движении без изменения концентрации через средний квадрат смещения их центра масс. Если бы прыжки носителей были независимы, он же был бы их микроскопическим коэффициентом диффузии, определяющим средний квадрат смещения конкретной частицы при хаотическом движении. Однако прыжки ионов проводимости в решётке далеко не всегда можно считать независимыми. В случае самого распространённого, вакансионного, механизма диффузии кислорода возможность иону совершить прыжок в соседнюю позицию зависит от того, не занято ли место другим ионом. Из-за этого эффекта блокирования мест как ионная проводимость, так и самодиффузия ионов по вакансиям одинаково замедляются по сравнению со случаем независимых частиц — с коэффициентом, равным доле вакансий в решётке. Но вдобавок прыжки становятся зависимыми: если прыжок уже совершён, достоверно известно, что место позади свободно и вероятность прыжка назад выше любого другого. Поэтому в этом случае не

выполняется стандартное предположение независимости прыжков друг от друга, другими словами, последовательные прыжки оказываются скоррелированы, что приводит к уменьшению эффективного микроскопического коэффициента диффузии, а среднеквадратичное смещение атомов вследствие хаотичного теплового движения даётся выражением:

$$\langle x^2 \rangle = \sqrt{2fD\sigma t}, \quad (8)$$

где f — коэффициент корреляции, обычно лежащий в диапазоне 0,5 – 1, называемый также отношением Хавена и зависящий от механизма диффузии и типа кристаллической решётки. В общем случае он зависит не только от корреляции последовательных прыжков, но и от межчастичных корреляций, так как связывает коэффициенты индивидуальной и коллективной диффузии. В простом случае ленгмюровского решеточного газа на коллективные макроскопические миграции корреляция влияния не оказывает, точнее, их суммарный эффект даёт множитель единицу. Нестрого говоря, совершая прыжок, частица увеличивает не только вероятность обратного прыжка, но и вероятность прыжка для следующей частицы в том же направлении, тем самым компенсируя эффект для коллектива. При движении в поле внешних сил эти миграции обусловлены изменением баланса вероятностей прыжков в разных направлениях под действием приложенного поля. Если поле увеличивает вероятность прямого прыжка, оно же уменьшает вероятность обратного: для каждой частицы часть прыжков оказывается скомпенсированной, но прыжки вдоль поля будут скомпенсированы с меньшей вероятностью, а прыжки против поля — с большей, поэтому в проводимость все прыжки вносят равный вклад и среднее смещение вдоль поля будет тем же, что и в отсутствие корреляций. В этом также можно убедиться, проведя вывод закона Фика или прыжковой проводимости из микроскопических соображений — условие независимости направлений прыжков при этом не используется. Эффективный микроскопический коэффициент диффузии, отражающий среднеквадратичное смещение конкретного носителя при самопроизвольном тепловом движении, а значит и наблюдаемый в эксперименте

коэффициент диффузии меченых атомов оказывается меньше коэффициента диффузии проводимости:

$$D^* = fD^\sigma = f \frac{\sigma}{N} \frac{k_B T}{q^2} \quad (9)$$

В статистической механике показывается, что равенства (8) и (9), связывающее коэффициент диффузии меченых атомов с проводимостью, остаётся верным и для неидеальных систем с зависимостью химпотенциала от концентрации, отличной от (6). Это можно объяснить тем, что оба явления протекают без изменения концентрации, вследствие чего конкретный вид этой зависимости неважен. В случае химической диффузии, которая вызывается градиентом концентрации, следует учитывать эту зависимость:

$$\tilde{D} = D^\sigma \frac{\partial (\mu/k_B T)}{\partial \ln N} \quad (10)$$

Термодинамический фактор приводит к ускорению диффузии и учитывает как эффект блокирования мест, так и зависимость энергии частиц от концентрации. В случае чистого эффекта блокирования мест (модель ленгмюровского газа) на это можно посмотреть и под другим углом: блокирование мест уменьшает проводимость и коэффициент диффузии проводимости относительно случая идеальной системы, но не влияет на химическую диффузию. Для вакансионного механизма при малой доле вакансий коэффициент химической диффузии ионов равен микроскопическому коэффициенту диффузии вакансий. Действительно, поскольку сумма концентраций ионов и вакансий — величина постоянная, их градиенты концентрации и потоки — векторы, равные по модулю и противоположные по направлению, а значит, коэффициенты химической диффузии вакансий и ионов равны: $\tilde{D} = \tilde{D}_V$. Если доля вакансий мала, они почти не подвержены эффекту блокирования, и их термодинамический фактор почти равен единице.

$$\tilde{D} = \frac{D_V}{1 - c_V} = \frac{D^\sigma}{c_V} \quad (11)$$

Таким образом, если при небольшой концентрации вакансий коэффициент химической диффузии постоянен и не зависит от их концентрации, термодинамический фактор обусловлен только эффектом блокирования мест и равен

$$\frac{\partial (\mu/k_B T)}{\partial \ln N} = \frac{1}{c_V} \quad (12)$$

и может быть очень большим при малых концентрациях вакансий. Поэтому по результатам измерения коэффициентов химической диффузии делать выводы об ионной проводимости следует с большой осторожностью, обязательно принимая во внимание термодинамический фактор. В то же время коэффициент диффузии меченых атомов несёт прямую информацию об ионной проводимости, поскольку все переменные в связывающем их выражении (9) могут быть определены достаточно точно.

Помимо скорости диффузии, важной характеристикой электродного материала служит скорость поверхностного обмена с газовой фазой. Для её количественного описания вводится константа поверхностного обмена, коэффициент пропорциональности, связывающий поток частиц через поверхность с отклонением их концентрации на поверхности от равновесной. Некоторые выводы относительно диффузии переносятся на поверхностный обмен, во многом они определяются одними и теми же параметрами кристалла с некоторыми корректировками. Например, блокирование мест также может играть существенную роль и определять отношение констант обмена с изменением и без изменения концентрации. Переход кислородом поверхности сопровождается рядом шагов: адсорбцией молекулы, её диссоциацией и восстановлением до ионов, встраиванием в решётку (либо обратными). Такие параметры оксида, как электронная проводимость или энергия активации миграции кислорода, могут влиять как на поверхностный обмен, так и на диффузию, что позволяет ожидать корреляции между скоростями этих процессов.

Одним из методов прямого измерения коэффициента диффузии и константы поверхностного обмена в твёрдых телах является метод изотопного обмена с последующим измерением диффузионного профиля [20, 21]. Он основан на анализе изменения распределения доли меченых атомов за известное время. В англоязычной литературе за этим методом примерно в 1998 году закрепилась аббревиатура IEDP (Isotopic Exchange Depth Profiling) [22]. Метод IEDP для исследования диффузии кислорода в оксидных системах начал применяться в 1966 году Симпсоном и Картером [23]. Имеющееся тогда аналитическое оборудование не позволяло реализовать метод в его нынешнем виде, и для анализа распределения изотопного состава после изотопного обмена, называемого далее профилем диффузии, им приходилось задействовать трудоёмкую посекционную шлифовку каждого образца в направлении диффузии. Порошок каждой сошлифованной секции испарялся в вольфрамовом цилиндре со щелью, направленной в ионизационную камеру газового масс-спектрометра. Развитие и распространение метода вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) позволили значительно увеличить точность измерения профилей диффузии и расширить диапазон исследуемых глубин к 1984 году [24] с помощью динамического анализа вторичных ионов в процессе ионного травления поверхности. Дальнейшее развитие ВИМС и улучшение фокусировки пучка первичных ионов сделали возможным картирование поверхности, чем к 1992 году воспользовались для измерения протяжённых профилей диффузии на полированных сечениях, перпендикулярных поверхности изотопного обмена [25]. Это позволило окончательно отказаться от устаревшей посекционной шлифовки.

В качестве иллюстрации важности метода IEDP рассмотрим развитие представлений о катодных свойствах классического семейства материалов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM). В начале 1990-х на сложные оксиды семейства LSM возлагались большие надежды. Базируясь на хороших данных по химической диффузии, полагали, что ионная проводимость материалов семейства LSM достаточно велика, чтобы обеспечивать транспорт ионов кислорода через объём к участкам реакции на поверхности пор [26,27]. Вместе с высокой электронной

проводимостью и хорошими механическими свойствами это делало LSM идеальным катодным материалом. На практике поляризационное сопротивление LSM-катодов оказалось достаточно велико, особенно при температурах ниже 900°C, что некоторое время не находило объяснения. Попытки прямого измерения ионной проводимости блокирующими методами не давали точного результата из-за слишком низкого значения проводимости [28]. Именно измерения диффузии меченых атомов показали низкую подвижность кислорода в LSM и то, что миграция кислорода через объём на большие расстояния не может играть заметной роли в работе электрода на основе LSM [25]. С целью компенсации недостаточной ионной проводимости LSM используют в составе композитов, содержащих ионпроводящую фазу. Несмотря на указанный существенный недостаток LSM, он по настоящее время остаётся наиболее востребованным катодным составом по совокупности стабильности и термомеханических и каталитических свойств.

1.4 Выводы

- 1) Обработка спектров импеданса пористых электродов требует применения специальных моделей, поскольку их импеданс не может быть описан конечной эквивалентной схемой, состоящей из резисторов, ёмкостей и индуктивностей.
- 2) Модели, по большей части применяемые на практике экспериментаторами для аппроксимации спектров, носят эмпирический характер; отсутствуют общепринятые модели даже для классических материалов.
- 3) Строгие модели подразделяются на два класса: численные и аналитические; первые не применяются из-за трудоёмкости численного метода, вторые — из-за избыточной нагруженности и сложности, которая девальвируется грубыми допущениями, необходимыми для получения аналитического решения.
- 4) Метод изотопного обмена с последующим профилированием по глубине (IEDP) предоставляет возможность одновременного измерения в оксидах со

смешанной электронно-ионной проводимостью коэффициента диффузии и константы поверхностного обмена кислорода — важнейших характеристик электродных материалов ТОТЭ.

2 МЕТОДИКИ И ОБРАЗЦЫ

2.1 Методика измерения спектров импеданса симметричных ячеек Ni-YSZ | YSZ | Ni-YSZ

2.1.1 Образцы

Образцы симметричных ячеек для эксперимента изготавливались следующим образом. Методом одноосного прессования под давлением 400 МПа из коммерческого порошка 8YSZ фирмы DKKK (Япония) формировались диски, которые затем спекались при температуре 1520°C в течение 4 часов. После спекания диски твёрдого электролита шлифовались до толщины 0,5 мм и полировались. Электроды диаметром 13 мм наносились методом трафаретной печати и спекались при температуре 1400°C в течение 4 часов.

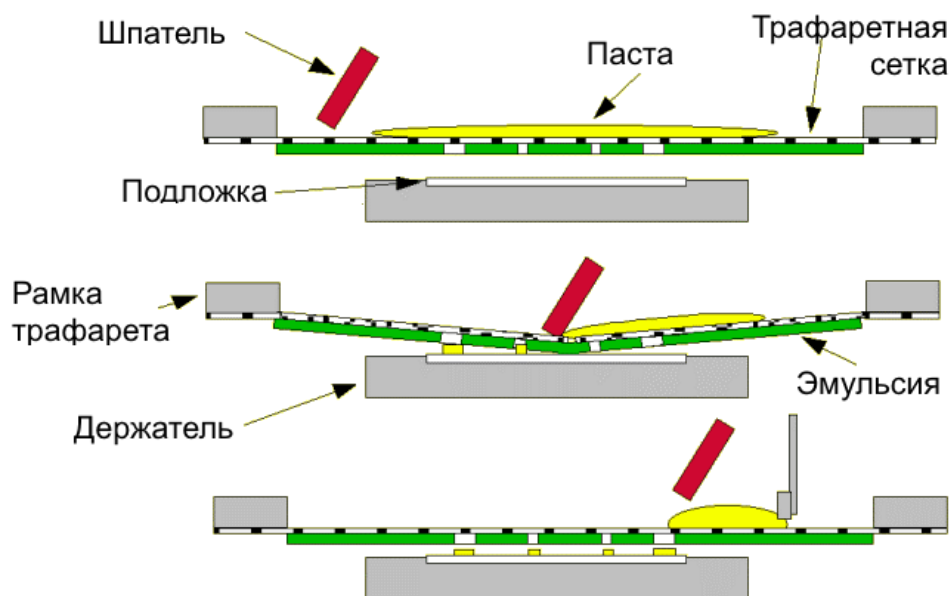


Рисунок 7 — Схема технологического процесса нанесения пасты на подложку в методе трафаретной печати

Метод трафаретной печати широко используется для нанесения относительно тонких (5–70 мкм) функциональных слоёв ТОТЭ на готовые поддерживающие структуры планарной геометрии [29] и является доминирующим в данной области. Он заимствован из текстильной промышленности, где служит для нанесения рисунков на ткани, поэтому в русскоязычной литературе нередко называется «шелкографией». Порошок

требуемого состава смешивается с органическим связующим для получения гомогенной пасты. Параллельно поверхности, на которую осуществляется нанесение, на небольшом расстоянии располагается сетка, паста наносится сверху на сетку, после чего производится проход шпателя, который прижимает сетку к поверхности, заполняет ячейки сетки пастой и снимает излишки. На рисунке 7 изображена схема технологического процесса нанесения пасты.

Связующее и сетка специально подобраны, чтобы паста плохо смачивала сетку, поэтому при отрыве сетки от поверхности после прохода шпателя практически вся паста, находящаяся между волокнами сетки в её ячейках, остаётся на поверхности в виде островков, которые при правильном приготовлении пасты сливаются за счёт сил поверхностного натяжения жидкости в течение нескольких минут. После этого получившийся равномерный слой сушат и отжигают при высокой температуре для удаления органических связующих и спекания керамики. Толщина слоя зависит от содержания порошка в пасте и параметров плетения сетки. Метод трафаретной печати отличается гибкостью, технологичностью и простотой реализации, благодаря чему является доминирующим методом нанесения электродов на плоскую подложку при изготовлении как лабораторных мембранно-электродных блоков (МЭБ), так и промышленных.

Электродная паста для трафаретной печати включала коммерческие порошки NiO и 8YSZ с объёмным соотношением 60/40, соответственно, подвергнутые совместному перемолу в шаровой планетарной мельнице в органической дисперсионной среде с добавлением поверхностно-активного вещества, и коммерческое двухкомпонентное связующее для паст V-006A Heraus. Соотношение твёрдой фазы и связующего составляло 1/0,6 по массе. На конечном этапе приготовления и перед нанесением паста гомогенизировалась в двухосевом планетарном миксере. На рисунке 8 приведена фотография образцов.

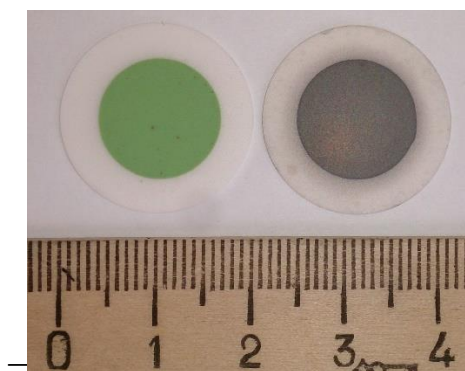


Рисунок 8 — Фотография образцов симметричных ячеек Ni-YSZ|YSZ|Ni-YSZ. Слева – до работы, справа – после работы (никель в металлическом состоянии)

Специфика изготовления керметных анодов предполагает спекание композита, при котором обе фазы находятся в оксидной форме. При первом помещении в рабочие условия под действием топлива оксид никеля в композите восстанавливается до металлического никеля с потерей объёма около 40%, что приводит к возникновению пористости даже в полностью спечённой газоплотной керамике. Трёхмерная сеть YSZ в кермете выполняет функцию скелета, обеспечивая механическую прочность и предотвращая агломерацию никеля. Рисунок 9 содержит СЭМ-изображение поперечного сечения электрода после измерений, позволяющее определить его толщину, равную $14,0 \pm 0,5$ мкм. Трафаретная печать обеспечивает высокую степень однородности электродных слоёв и их повторяемости, поэтому все результаты получены на электродах одинаковой толщины.

С целью увеличения плотности трёхфазных границ в объёме электрода проводилась его импрегнация никелем. Для этого восстановленный в водороде образец извлекается из измерительной ячейки, электроды пропитываются спиртовым раствором шестиводного нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а затем медленно, в течение 11 часов, образец нагревается до 500°C в протоке смеси азота и водорода с соотношением 10:1, соответственно. Концентрация спиртового раствора была подобрана единожды опытным путём: слишком концентрированный раствор плохо смачивает поверхность и не проникает в поры,

поэтому он разбавлялся до тех пор, пока смачивание не было удовлетворительным для равномерной пропитки. Медленный нагрев позволяет избежать кипения при разложении шестиводного нитрата, температура выбрана на основе литературных данных [30]. Доза импрегнации определяется по увеличению веса образца после обработки и удаления с поверхности хлопьев никеля, образующихся при разложении излишков нитрата, вытесненных из объёма.

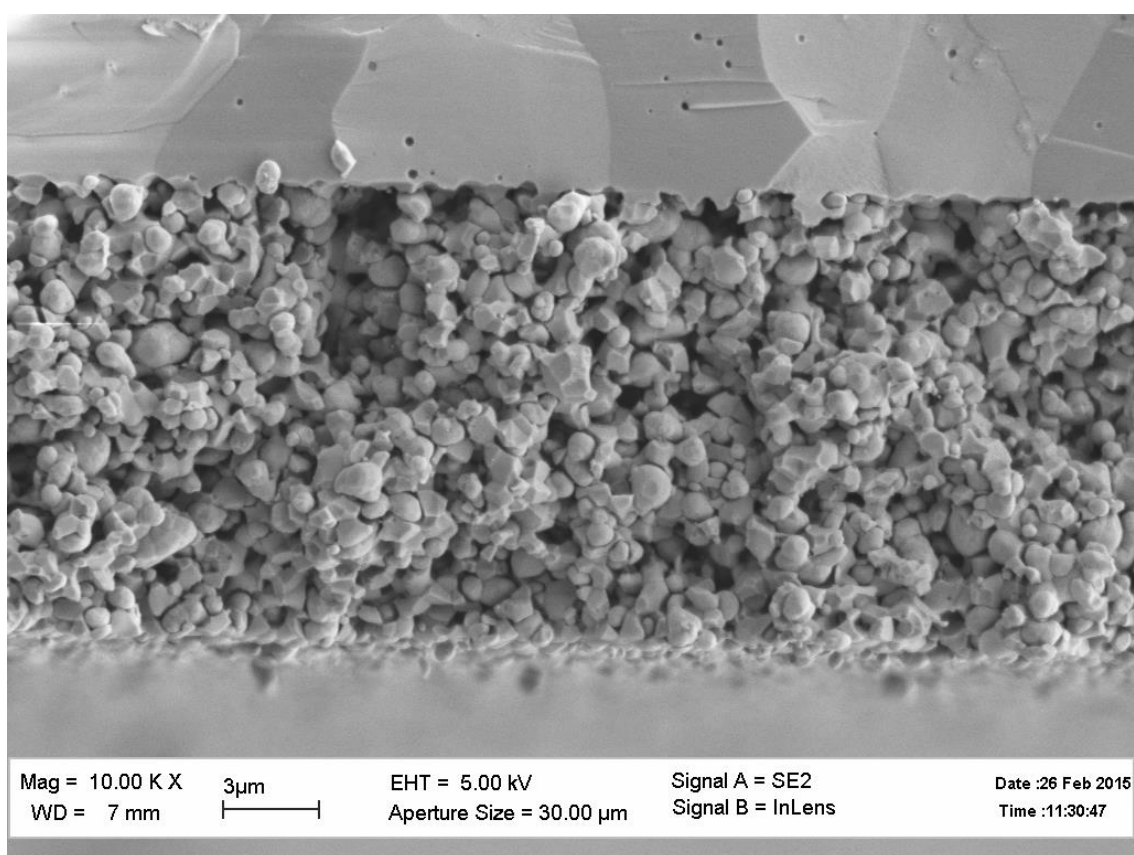


Рисунок 9 — СЭМ-изображение поперечного сечения керметного Ni-YSZ электрода после восстановления

2.1.2 Методика измерения спектров импеданса симметричных ячеек Ni-YSZ | YSZ | Ni-YSZ

Образец располагается между сетками из никеля, которые прижимаются к нему двумя дисками из YSZ. Описанная схема изображена на рисунке 10. Для создания лучшего контакта между сетками и электродами насыпается мелкий

никелевый порошок. Нижний прижимной диск покоится на торце сапфировой трубы, верхний прижимается металлической деталью при помощи стальных тяг и находящихся в холодной зоне вставки пружин. Вся вставка герметично закрыта снаружи кварцевым стаканом.

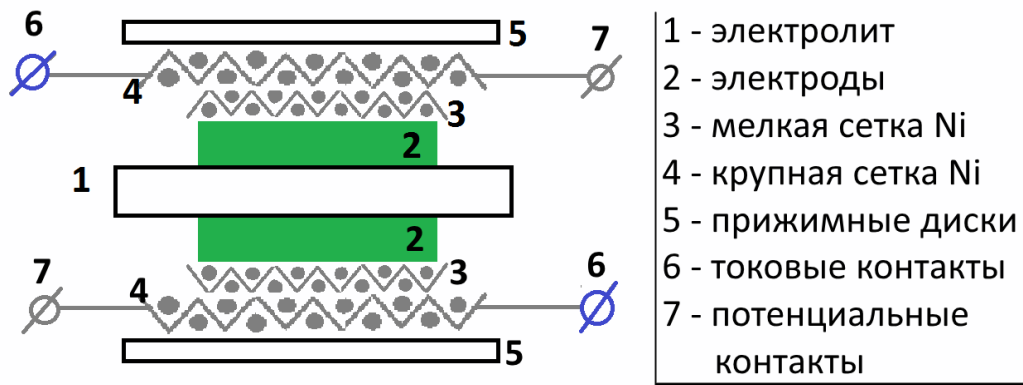


Рисунок 10 — Схема подключения образца симметричной ячейки Ni-YSZ|YSZ|Ni-YSZ

Вставка помещается в вертикальную трубчатую печь с контроллером температуры. С помощью контроллеров газовых потоков через вставку продувается смесь водорода и азота в соотношении 1:10 с общей скоростью смеси 44 мл/мин. Перед подачей на образец смесь пропускается через воду при комнатной температуре для увлажнения. Все измерения проводятся при температуре 800°C. Перед измерениями образец равномерно нагревается до 950°C за 5 часов, выдерживается при температуре 950°C в течение 20 минут для восстановления оксида никеля в композитных электродах, а затем температура опускается до рабочей со скоростью 150°C/ч. Измерение импеданса осуществляется четырёхзондовым методом с помощью AUTOLAB PGSTAT302N с модулем импеданса FRA32M в режиме потенциостата. Амплитуда подаваемого напряжения составляет 20 мВ, частота сигнала — от 100 мГц до 1 МГц.

2.2 Метод изотопного замещения с профилированием по глубине: исследование диффузии и поверхностного обмена кислорода

2.2.1 Введение

На микроскопическом уровне при условии достаточно высокой температуры вследствие теплового движения непрерывно протекают диффузионные процессы, приводящие к миграции и перемешиванию диффундирующих атомов. В случае динамического равновесия, при котором поток частиц в каждой точке равен нулю, статистические макроскопические переменные, такие как концентрация и химический потенциал, постоянны во времени, однако тепловое движение не прекращается, и микроскопические переменные, такие как координата и скорость конкретной частицы, постоянно меняются. Если каким-либо образом пометить часть атомов, разделив их на два сорта, например, по признаку координаты, спустя достаточно большое время окажется, что все помеченные атомы равномерно распределились по пространству, перемешавшись с остальными. Изучая распределение меченых атомов в зависимости от времени, можно наблюдать процесс диффузии, при этом доля меченых атомов C подчиняется уравнению диффузии: $\frac{dC}{dt} = -D \nabla^2 C$. Таким образом, измерив распределение доли меченых атомов через некоторое время и зная начальное распределение, можно определить коэффициент диффузии.

В качестве атомов разных сортов используют различные изотопы одного и того же химического элемента: универсальной меткой служит масса атомов, либо их радиоактивность. К счастью, для большинства элементов периодической таблицы в природе существует более одного стабильного изотопа и ещё больше радиоактивных с достаточно большими периодами полураспада. Электронные оболочки различных изотопов, определяющие взаимодействие с другими атомами, идентичны, а небольшое различие в массах влияет только на частоту колебаний атома вблизи положения равновесия, причём отношение периодов равно корню квадратному из отношения масс. Возникающее из-за этого различие в кинетических коэффициентах для изотопов, за исключением самых лёгких

элементов, настолько мало, что обычно сильно уступает погрешности их определения, и им чаще всего пренебрегают. Поэтому для реализации метода меченых атомов достаточно получить вещество с изотопным составом, отличным от изотопного состава исследуемого образца, и использовать его в качестве резервуара меченых атомов.

Кислород имеет три устойчивых изотопа: ^{16}O , ^{17}O и ^{18}O , средний природный изотопный состав кислорода на Земле, соответственно, 99,759%, 0,037% и 0,204% от общего числа атомов кислорода. Для исследования диффузии кислорода в твёрдых телах методом меченых атомов используют газообразный $^{18}\text{O}_2$. С практической точки зрения основной интерес представляют температуры выше 400–500°C.

Коэффициент диффузии и константу поверхностного обмена получают на основе аппроксимации экспериментальных данных аналитическим решением уравнения диффузии. Константа поверхностного обмена влияет на решение посредством линейного граничного условия второго рода, связывающего поток меченых атомов через поверхность с отклонением концентрации на поверхности от равновесной. Если поверхность обмена плоская, а её размер достаточно велик, диффузию можно описать одномерным уравнением, решение которого известно [31].

Диффузия кислорода в твёрдых оксидах при комнатной температуре протекает настолько медленно, что её влиянием даже за несколько суток в большинстве материалов можно пренебречь. Поэтому распределение изотопов, образовавшееся в процессе изотопного обмена в нагретом образце, оказывается при комнатной температуре «замороженным» и может быть детально исследовано. Для упрощения последующей обработки результатов размеры и форма образцов и времена изотопного обмена подбираются таким образом, чтобы диффузию в каком-либо участке образца можно было считать одномерной — по нормали к плоской поверхности.

Подводя промежуточный итог, следует подчеркнуть, что для определения коэффициента диффузии и константы поверхностного обмена методом IEDP необходимо выполнить три шага:

- 1) Провести изотопный обмен, создав, по возможности, ситуацию одномерной диффузии.
- 2) Экспериментально исследовать профиль диффузии.
- 3) Аппроксимировать профиль диффузии подходящим аналитическим выражением и получить искомые величины в качестве параметров аппроксимации.

2.2.2 Методика изотопного обмена

Схема установки, предназначенной для проведения изотопного обмена кислорода, приведена на рисунке 11. Установка позволяет задавать и контролировать температуру образца в диапазоне 100–950°C, вакуумировать газовый объём пробирки, окружающий образец, и дозированно напускать в неё как атмосферный воздух, так и $^{18}\text{O}_2$ из баллона, контролируя давление. Согласно паспорту баллона, использованного в работе, доля $^{18}\text{O}_2$ в нём составляет 96,5%. Нагревание образца осуществляется в печи с электронагревателями из нихрома, управляемой автоматическим контроллером ТЕРМОДАТ с обратной связью через термопару типа ТПР-В (PtRo6-PtRo30). Пробирка, в которую укладывается образец, выполнена из кварца, имеет внутренний диаметр 7 мм и соединяется с газовой системой посредством резьбового соединения с распорным резиновым уплотнением. Откачка осуществляется форвакуумным масляным насосом с азотной масляной ловушкой советского производства. Для напуска $^{18}\text{O}_2$ служит точный игольчатый натекатель с микрометрическим винтом.

Сначала образец выдерживается в течение длительного времени, обычно на порядок превышающего время предстоящего изотопного обмена, в воздушной атмосфере при открытом воздушном кране. Этим обеспечивается равновесная концентрация кислорода в образце при данной температуре и давлении кислорода

и минимизируется наложение химической диффузии на диффузию меченых атомов.

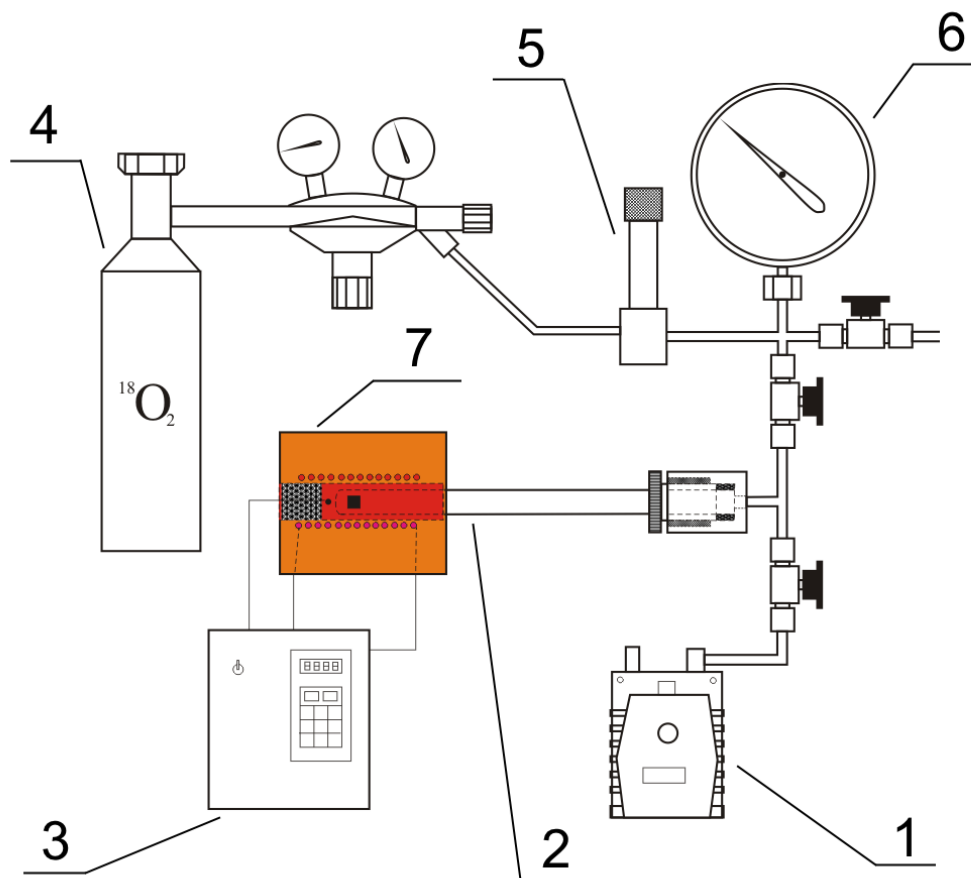


Рисунок 11 — Схема установки для проведения изотопного обмена кислорода: 1 – форвакуумный насос, 2 – кварцевая пробирка с образцом, 3 – контроллер печи с обратной связью, 4 – баллон с $^{18}\text{O}_2$, 5 – натекатель, 6 – манометр

Затем за короткое время (порядка 5 секунд) пробирка с образцом вакуумируется и заполняется $^{18}\text{O}_2$ до давления 0,21 атм (около 5 секунд), равного парциальному атмосферному давлению кислорода. По прошествии необходимого времени пробирка с образцом выдвигается из печи и происходит быстрое охлаждение образца до комнатной температуры.

2.2.3 Образцы для изотопного обмена

Для реализации случая одномерной диффузии с постоянным коэффициентом через плоскую границу используются однородные газоплотные образцы с полированной поверхностью. Чтобы упростить аппроксимацию и увеличить её точность, обеспечивалась достаточная толщина в направлении диффузии: это позволяло исключить влияние противоположной поверхности. При этом в объёме образца сохраняется первоначальная концентрация $^{18}\text{O}^2$, что служит дополнительной проверкой корректности начальных условий и метода измерения. Все исследованные образцы были поликристаллическими и изготавливались из порошка либо одноосным прессованием в пресс-форме с последующим спеканием в высокотемпературной печи (ОП+С), либо методом искрового плазменного спекания (ИПС). Основные параметры изготовления образцов для изотопного обмена перечислены в таблице 1.

Таблица 1 — Параметры образцов для исследования параметров диффузии кислорода в сложных оксидах

Состав	Тип прессования	Режим спекания	Размер, мм	Кол-во
$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{3-\delta}$	ОП+С, 400 МПа	1200°C, 10 ч	3x3x1	4
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$	ОП+С, 400 МПа	1200°C, 10 ч	3x3x1	4
$\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	ОП+С, 350 МПа	1335°C, 90 ч	4x4x3	4
Pr_2CuO_4	ИПС, 50 МПа	1050°C, 5 мин	2x3x1	4
$\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_4$	ИПС, 50 МПа	1000°C, 3 мин	3x4x1	4
$\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.65}$	ИПС, 75 МПа	1300°C, 5 мин	3x4x1	4
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	ОП+С, 400 МПа	1450°C, 10 ч	3x3x1	6
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	ОП+С, 400 МПа	1450°C, 10 ч	3x3x1	4

В процессе ИПС образец одноосно спрессовывается в окружении графитового порошка и, находясь под давлением, разогревается электрическим током, пропускаемым через образец и окружающий графит. После спекания образец очищается от графита шлифованием поверхностей. Поверхность изотопного обмена шлифуется и полируется до шероховатости 0,1 мкм. На конечном этапе подготовки к изотопному обмену образцы промываются в ацетоне под действием ультразвука для очистки от абразивов и других поверхностных загрязнений.

2.2.4 Методика исследования профиля диффузии

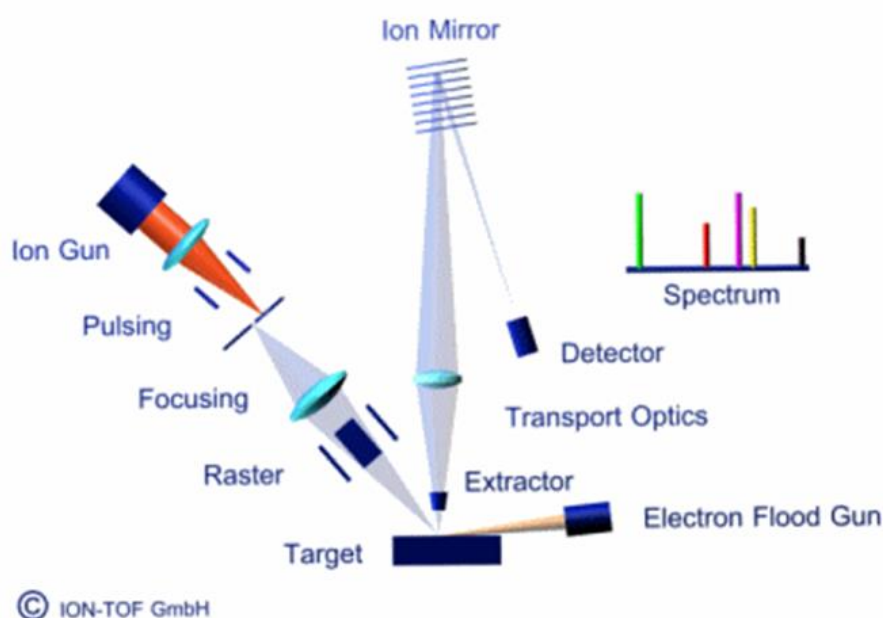


Рисунок 12 — Принципиальная схема методики ВП ВИМС

Исследование профилей диффузии выполнялось посредством времяпролётного вторично-ионного масс-спектрометра (ВП ВИМС) TOF-SIMS 5.100-P производства Ion-TOF. Принципиальная схема ВП ВИМС приведена на рисунке 12.

В процессе анализа поверхность образца бомбардируется короткими импульсами сфокусированного пучка первичных ионов висмута Bi^+ с энергией 25 кВ. В результате с поверхности происходит эмиссия вторичных атомов и

кластеров, часть из которых произвольным образом ионизирована. Заряженные частицы затягиваются электрическим полем в отверстие экстрактора, ускоряясь при этом до энергии 2 кВ, и попадают в детектор, дважды пройдя перед этим через времяпролётную колонну в результате отражения от ионного зеркала. Обладая одинаковой энергией, заряженные частицы имеют разную скорость в зависимости от своей массы: $v = \sqrt{2E/M}$; чем тяжелее частица, тем позже она достигает детектора. Детектор с высоким временным разрешением регистрирует время прилёта каждой частицы, на основе этих данных строится спектр интенсивности вторичных ионов от времени. Ось времени калибруется в единицах атомной массы, и в результате накопления статистики методика позволяет получить массовый спектр вторичных ионов, испущенных из данного участка поверхности образца. На масс-спектр влияет состав поверхностного слоя толщиной 1-3 нм в зависимости от материала, то есть методика имеет высокую разрешающую способность по глубине. Пучок первичных ионов разворачивается в растр, что позволяет строить карты распределения тех или иных элементов на поверхности образца, установив отношение между пиками в масс-спектре и определёнными типами вторичных ионов. Дополнительная ионная пушка, позволяющая травить поверхность ионами Cs^+ , служит для послойного удаления вещества с исследуемой поверхности. С её помощью реализуется возможность исследовать масс-спектр не только в плоскости в зависимости от двух координат, но по глубине. Основные характеристики, влияющие на точность получаемых данных, перечислены в таблице 2.

Поскольку ионы легко рассеиваются при соударениях с молекулами газов, необходимым условием реализации методики ВИМС является сверхвысокий вакуум в камере анализа. Это накладывает ограничения на объекты, помещаемые в камеру — они не должны активно испарять вещество. Ионные пучки также вызывают активную эмиссию вторичных электронов с облучаемой поверхности, что усложняет анализ хороших диэлектриков вследствие накопления положительного заряда.

Таблица 2 — Основные характеристики TOF-SIMS 5.100-P в режимах, использованных в работе

Тип первичных ионов	Bi ⁺
Энергия первичных ионов	25 кВ
Длительность импульса	от 1 нс
Размер растра анализа	До 500x500 мкм
Энергия ионов травления	2 кВ
Ионный ток травления	Cs ⁺ 150 нА
Максимальная глубина травления	10 мкм
Массовое разрешение	~10000
Разрешение по глубине	1-3 нм
Вытягивающее напряжение	2 кВ
Длина времяпролётной колонны	1 м
Временное разрешение детектора	1 нс

Коэффициенты диффузии кислорода в исследованных материалах при температурах 700–900°C лежат в очень широком диапазоне от $5 \cdot 10^{-16}$ до $1 \cdot 10^{-7}$ см²/с. При имеющемся разбросе коэффициентов можно сузить диапазон характерных длин диффузии с помощью вариации времени изотопного обмена. Длительность изотопного обмена снизу ограничена конечными временами переходных процессов в установке, таких как вакуумирование, напуск ¹⁸O₂ и охлаждение образца — для минимизации влияния этого фактора не проводилось обмена короче 10 минут — и сверху вероятностью возникновения течей в резиновом уплотнении разъёмного соединения пробирки с газовой системой, делающей нежелательными времена обмена более нескольких суток. В итоге диапазон характерных толщин поверхностного слоя, который затрагивается диффузией и в котором необходимо проводить анализ изотопного состава, не может быть уже, чем 0,1–100 мкм. Это обстоятельство приводит к необходимости применения двух различных методик исследования профилей диффузии: методике профилирования по глубине с применением ионного травления и методике картирования поверхности сечения, перпендикулярного поверхности обмена. Таблица 3 перечисляет основные отличия вышеуказанных методик.

Таблица 3 — Основные отличия методик исследования профилей диффузии с помощью профилирования и картирования

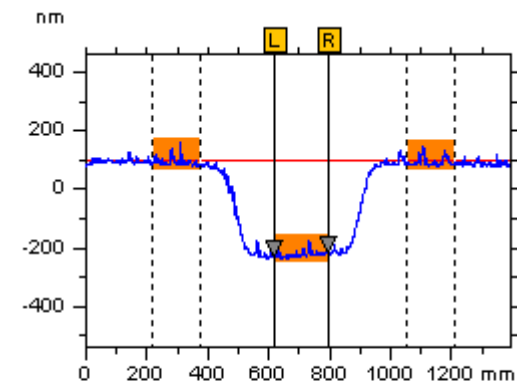
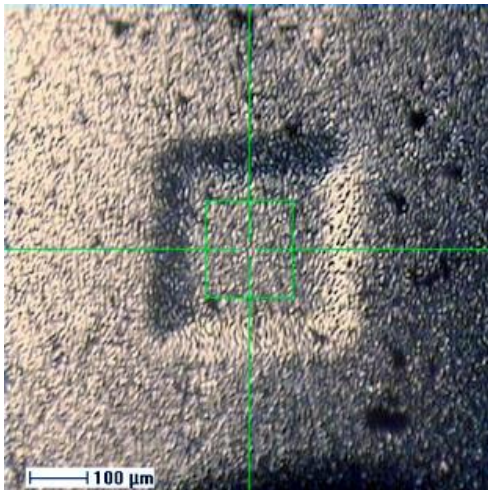
Масштаб длины диффузии	0,1–5 мкм	100–500 мкм
Исследуемая поверхность	Поверхность обмена	Поперечное сечение
Ионное травление	да	Только очистка
Режим работы ВП ВИМС	Spectroscopy+ послойное травление	Burst
Разрешение в направлении диффузии	1–3 нм	0,1 мкм
Средний ток первичных ионов	$1 \cdot 10^{-12}$ А	$3 \cdot 10^{-14}$ А

Профилирование в глубину применяется в случае медленной диффузии для исследования профилей малой глубины. В циклическом режиме выполняются кадры анализа, сменяясь периодами травления. Уровни сигнала различных изотопов строятся в реальном времени, и анализ прекращается при достижении достаточно низкой доли ^{18}O , либо максимальной глубины. При этом из-за высокой чувствительности методики ВИМС к кислороду и априори высокого содержания кислорода в исследуемых оксидных материалах сигналы ионов $^{16}\text{O}^-$ и $^{18}\text{O}^-$, соответствующих одиночным атомам кислорода, насыщают детектор, и информация по ним становится недостоверной. Поэтому определение изотопного соотношения осуществляется по сигналам ионов $^{16}\text{O}_2^-$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^-$, $^{18}\text{O}_2^-$. Если все позиции кислорода в решётке исследуемого материала равноправны, в формировании двойного вторичного иона участвуют два типа атомов с вероятностями, пропорциональными их долям. Пусть доля атомов ^{18}O равна p , тогда доля ^{16}O — $(1-p)$, а количества ионов $^{18}\text{O}_2^-$, $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^-$ и $^{16}\text{O}_2^-$ пропорциональны, соответственно, p^2 , $2p(1-p)$ и $(1-p)^2$ и связаны соотношением $I(^{18}\text{O}^{16}\text{O})^2 = 4I(^{18}\text{O}_2) * I(^{16}\text{O}_2)$, которое используется для контроля правомерности сделанных предположений. Для минимизации погрешностей искомое значение p вычисляется по формуле:

$$p = 1 - \sqrt{\frac{I(^{16}\text{O}_2)}{I(^{16}\text{O}_2) + I(^{18}\text{O}^{16}\text{O}) + I(^{18}\text{O}_2)}} \quad (13)$$

Скорость ионного травления зависит от целевого материала, а также может медленно меняться с уменьшением ресурса ионного источника, поэтому после профилирования глубина кратера ионного травления, образовавшегося на поверхности образца, измеряется игольчатым профилометром Talystep производства Taylor-Hobson.

Принцип работы игольчатого профилометра Talystep состоит в следующем. По горизонтальной поверхности образца по дуге окружности радиусом 2 см, также лежащей в горизонтальной плоскости, автоматически проходит измерительная игла с радиусом закругления 12,5 мкм. Во время прохода она прижимается к поверхности пружиной с силой порядка 20 мкН и, повторяя рельеф поверхности, совершает движения в вертикальном направлении, которые регистрируются измерительным блоком с помощью индуктивного моста, баланс которого зависит от положения сердечника, жёстко связанного с измерительной иглой. В результате получается профиль поверхности вдоль пройденной линии.



	1
Maximum height	328 nm
Mean height	316 nm
Width	172 mm

Рисунок 13 — Фотография кратера ионного травления на поверхности образца $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$

Рисунок 14 — Профиль поверхности по линии, проходящей через кратер

Поскольку ход иглы по горизонтали не превышает 2 мм, в большинстве случаев можно считать, что она движется по прямой. Минимальный измеряемый перепад высот составляет 1 нм, максимальный — 12 мкм, что позволяет с высокой точностью измерять глубины кратеров ионного травления. На рисунках 13 и 14 приведены фотография кратера на поверхности $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ и профиль поверхности по линии, проходящей через кратер.

Картирование поперечного сечения применяется при исследовании материалов с высокими коэффициентами диффузии. Выбранный участок подготовленного образца подвергается кратковременному ионному травлению для удаления поверхностных загрязнений, после чего накапливаются данные по зависимости спектра от координат в плоскости и в реальном времени строятся карты распределения изотопов кислорода. На рисунке 15 в качестве иллюстрации приведены карты распределения двух изотопов кислорода в образце $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.65}$.

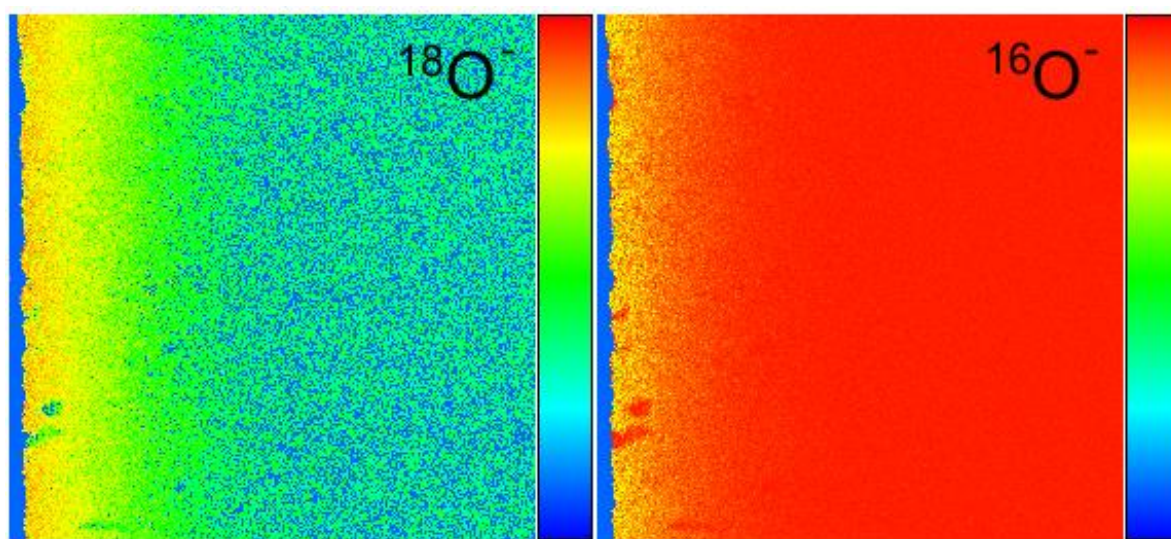


Рисунок 15 — Карты распределения изотопов $^{16}\text{O}^-$ и $^{18}\text{O}^-$ в образце $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.65}$

По имеющимся картам после эксперимента строятся профили диффузии в избранном направлении. Поскольку в данном случае важно разрешение анализа в плоскости, применяется специальный режим работы пушки первичных ионов Burst, в котором улучшение пространственного разрешения в плоскости

достигается без потери массового разрешения ценой многократного уменьшения чувствительности. Как отмечалось выше, чувствительность ВИМС по кислороду изначально высока, как и концентрация кислорода в исследуемых образцах, поэтому такой режим является подходящим для исследования диффузионных профилей кислорода. Сигналы ионов $^{16}\text{O}^-$ и $^{18}\text{O}^-$ при этом обладают приемлемой интенсивностью для детектора.

2.2.5 Подготовка образцов для исследования профилей диффузии

В случае образцов, предназначенных для исследования методом профилирования по глубине с ионным травлением дополнительная подготовка не требуется. Сразу после изотопного обмена образец готов к установке в ВП ВИМС.

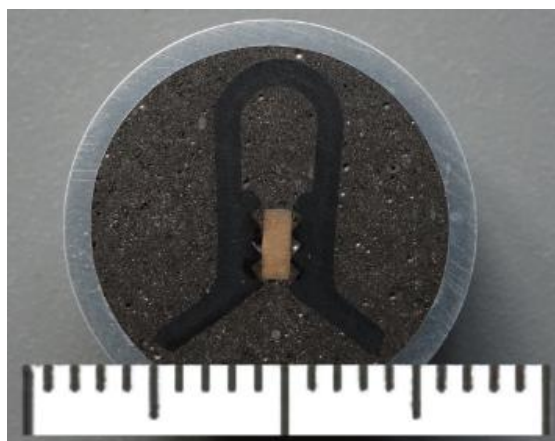


Рисунок 16 — Фотография образца $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.65}$, подготовленного для исследования профиля диффузии методом картирования поперечного сечения

Подготовка шлифов поперечного сечения необходима для исследования профилей диффузии методом картирования. Для придания образцу требуемого положения он закрепляется в пластиковом или металлическом держателе, помещается в короткий участок металлической трубки и заливается специальной эпоксидной смолой с проводящей добавкой и низким давлением паров после затвердевания. Поверхность изотопного обмена, вблизи которой в будущем будет выполнен анализ ВИМС, оказывается параллельной оси трубки. Вся сборка

стачивается на шлифовальном круге вдоль оси до половины образца, после чего полируется. Направление одномерной диффузии с целевой поверхности при этом лежит в отполированной плоскости. На рисунке 16 в качестве иллюстрации приведена фотография подготовленного образца.

2.2.6 Определение коэффициента диффузии и константы поверхностного обмена на основе профилей диффузии

Уравнение диффузии с постоянным коэффициентом в одномерном случае:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (14)$$

где D — коэффициент диффузии, C — концентрация частиц. Решение ищется на луче $x \in (0; +\infty)$. Граничные условия задают начальную концентрацию в области решения и линейную связь потока частиц через границу $x=0$ со скачком концентрации в этой точке:

$$\begin{aligned} C(x, 0) &= C_{bg}, \\ -D \frac{\partial C(0, t)}{\partial x} &= k(C_{gas} - C(0, t)) \end{aligned} \quad (15)$$

Решение поставленной таким образом задачи [31]:

$$\begin{aligned} \frac{C(x, t) - C_{bg}}{C_{gas} - C_{bg}} &= \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) - e^{hx+h^2Dt} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} + h\sqrt{Dt}\right), \\ \text{где } \operatorname{erfc}(x) &= 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt, \quad h = k/D \end{aligned} \quad (16)$$

Данное решение теоретически описывает профили диффузии $^{18}\text{O}^-$ в исследуемых материалах. При этом $C(x, t)$ — концентрация $^{18}\text{O}^-$. Если разделить числитель и знаменатель дроби в левой части выражения на полную концентрацию кислорода и провести переобозначение, получим аналогичную дробь, в которой $C(x, t)$ — доля изотопа $^{18}\text{O}^-$. Поскольку в процессе изотопного обмена суммарная концентрация кислорода постоянна, C_{bg} и C_{gas} останутся константами, отвечающими начальной доле 18-го изотопа кислорода в образце (природная фоновая доля 0,204%) и его доле в газе (96,5%). Метод ВИМС

позволяет точно определить именно изотопное соотношение, но не концентрацию, поэтому для возможности корректной обработки результатов условие постоянства полной концентрации очень важно.

Коэффициент диффузии D и константа поверхностного обмена k определяются в результате аппроксимации экспериментальных данных выражением (16) по методу наименьших квадратов.

3 МОДЕЛЬ ПОРИСТОГО ЭЛЕКТРОДА

3.1 Постановка задачи

Для моделирования пористого электрода предлагается использовать компромиссный вариант, сочетающий простоту эквивалентных схем и строгость развитых моделей, обобщить опыт использования распределённых элементов (Варбург и Геришер) и построить модель, содержащую в себе классические проверенные модели в качестве частного случая. Такой подход позволит расширить область применимости аналитических выражений импеданса и повысить качество информации, извлекаемой из аппроксимации экспериментальных спектров, без существенного усложнения обработки данных экспериментатором. С целью получения аналитических выражений сопротивления и, в более общем случае, импеданса электрода, в зависимости от электронной и ионной проводимостей и сопротивления реакции, в настоящей главе строится макроскопическая модель пористого электрода, опирающаяся на усреднённые параметры электродного материала. Оказалось, что импеданс такой модели может быть описан сравнительно простой функцией, применение которой для аппроксимации не представляет серьёзных сложностей.

Учитывая большую роль импедансной спектроскопии в практике исследования электродных процессов, модель должна описывать поведение электрода в условиях протекания переменного тока. Эквивалентные схемы с распределёнными элементами позволяют не только проиллюстрировать модель, но и быстро составить уравнения, описывающие её поведение. Зачастую против использования эквивалентных схем привлекается довод, заключающийся в том, что в электродах, помимо электрического поля, определяющую роль играют градиенты химического потенциала, поэтому такое описание заведомо неполно. Однако ниже будет показано, что в случае заряженных частиц химический потенциал может быть аккуратно учтён в соответствующей эквивалентной схеме.

3.2 Описание модели пористого электрода

Метод эквивалентных схем довольно часто применяется для моделирования различных физических явлений благодаря своей наглядности. Именно для наглядности мы воспользуемся им для расчёта сопротивления модели пористого электрода в рабочих условиях. Несмотря на то, что чаще всего метод используется для расчёта приближенных характеристик реальных электрических схем, само описываемое физическое явление может быть не связано с протеканием электрических токов или возникновением электрических напряжений. Ключевым является требование тождественности уравнений, описывающих процесс и эквивалентную цепь. Примером может служить описание процесса одномерной диффузии эквивалентной схемой из резисторов и конденсаторов, изображённой на рисунке 17. В случае подключения к паре выводов слева или справа получим эквивалентную схему известного диффузионного импеданса Варбурга [3].

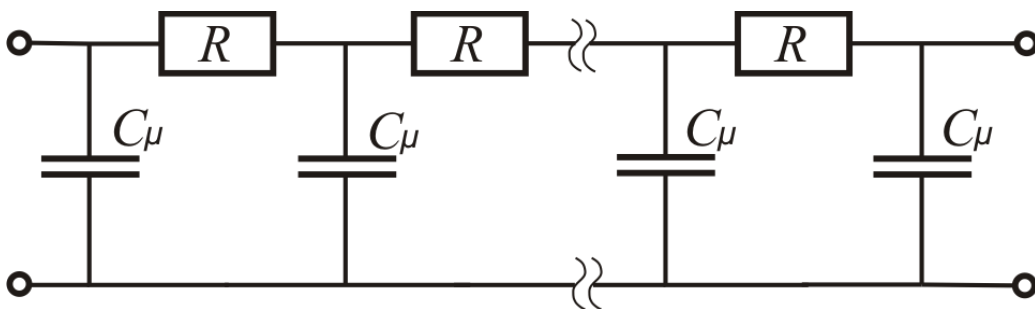


Рисунок 17 — Эквивалентная схема для описания процесса одномерной диффузии

В приведённой схеме изменение заряда конденсаторов со временем описывается уравнением:

$$\frac{dQ_i}{dt} = \frac{Q_{i-1} + Q_{i+1} - 2Q_i}{RC_\mu} \quad (17)$$

Разделив уравнение на величину ёмкости конденсатора, получаем:

$$\frac{dU_i}{dt} = \frac{U_{i-1} + U_{i+1} - 2U_i}{RC_\mu} \quad (18)$$

В правой части можно выделить выражение, являющееся разностным аналогом второй производной напряжения по координате, и представить его в виде следующего уравнения, дискретизованного по координате:

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \frac{1}{\rho c_{\mu}} \frac{\partial^2 U}{\partial x^2}, \quad (19)$$

$$R = \rho d, \quad C_{\mu} = c_{\mu} d,$$

где d – размер элементарной ячейки. В пределе d стремящегося к нулю разностное уравнение переходит в дифференциальное. Данное уравнение является типичным уравнением диффузии, где концентрации частиц соответствует напряжение, а коэффициенту диффузии – величина, обратная произведению удельных ёмкости и сопротивления.

В случае движения заряженных частиц в условиях наличия градиентов концентрации и электрического потенциала удобно пользоваться электрохимическим потенциалом:

$$\tilde{\mu} = \frac{\mu}{ze} + \varphi \quad (20)$$

При этом поток частиц задаётся градиентом электрохимического потенциала (уравнение Вагнера):

$$\vec{j} = \sigma \vec{\nabla} \tilde{\mu} \quad (21)$$

С учётом диффузии заряженных частиц проводник может быть смоделирован следующей эквивалентной схемой, изображённой на рисунке 18:

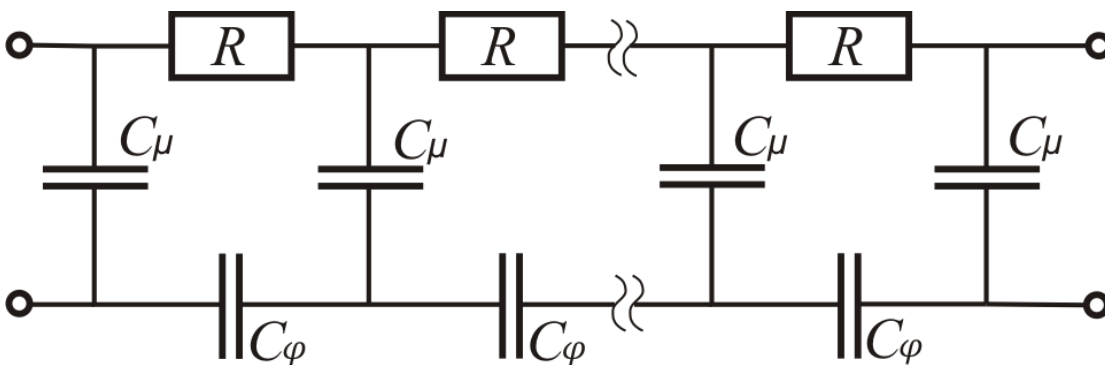


Рисунок 18 — Эквивалентная схема проводника, учитывающая диффузию носителей

Как легко видеть, ток через каждый резистор R определяется суммой напряжения на соответствующем конденсаторе C_φ (вклад электрического поля) и разности напряжений на соседних конденсаторах C_μ (вклад диффузии): $RI^k = U_\varphi^k + (U_\mu^{k+1} - U_\mu^k)$.

В приведённой схеме конденсаторы C_φ моделируют поляризуемость проводника, а потенциал в любой точке схемы на линии указанных конденсаторов отвечает электрическому потенциалу в проводнике. Ток, протекающий через эти конденсаторы, есть полный аналог максвелловского тока смещения в материале. Удельная поляризационная ёмкость модели определяется только диэлектрической проницаемостью материала электрода: $c_\varphi = \varepsilon\varepsilon_0$.

Конденсаторы C_μ , в свою очередь, описывают химическую ёмкость проводника и напряжение на них соответствует химическому потенциалу заряженных частиц, выраженному в электрических единицах. Вследствие этого потенциал в любой точке схемы на линии резисторов соответствует электрохимическому потенциалу в реальном проводнике, что обеспечивает корректное описание эквивалентной схемой реального проводника с учётом диффузии. Концепция химической ёмкости в контексте эквивалентных схем и сопоставление электрохимического потенциала реальной системы электрическому потенциалу эквивалентной схемы подробно обсуждается в [32], неявно химическая ёмкость присутствует в виде термодинамического фактора в [12] и, вероятно, в более ранних моделях. Две горизонтальных линии элементов на схеме соответствуют двум каналам протекания тока через проводник: верхняя – ток заряженных частиц, тогда как нижняя – ток смещения, или поляризационный ток. Четыре вывода в схеме означают, что в качестве граничных условий может быть задано до трёх напряжений, а именно электрическое напряжение между концами проводника и химические потенциалы носителей заряда на концах. Таким образом, учёт химического потенциала и его влияния на движение заряженных частиц может быть легко осуществлён в рамках эквивалентной схемы. Из схемы видно, что накопление зарядов в какой-либо

точке, равносильное заряду вертикально расположенных конденсаторов, невозможно без поляризации проводника, то есть возникновения электрического поля.

К сожалению, учёт влияния сопротивления газовому транспорту на импеданс выходит за рамки метода эквивалентных схем, поскольку газовая диффузия протекает независимо от транспорта заряженных частиц, и одним электрическим потенциалом в эквивалентной схеме описать одновременно и электрохимический потенциал заряженных частиц и химический потенциал газа невозможно. В стационарном линейном случае, однако, картина вырождается, что позволяет это сделать. Градиент химического потенциала газообразных реагентов в порах электрода, возникающий при протекании тока, приводит к возникновению добавки в общее перенапряжение электрода, пропорциональной току, что эффективно выглядит как постоянная добавка к активному сопротивлению электрода, которую иногда называют газовым сопротивлением. Аналогично, через влияние на спектр импеданса, вводится газовая ёмкость. Не стоит, однако, забывать, что эти сопротивление и ёмкость связаны с транспортом нейтральных частиц, что может выражаться в их необычном поведении. Этой проблеме адресована работа [7].

В случае смешанного проводника с двумя и более типами носителей, присутствующих в проводнике, каждому типу соответствует своё удельное сопротивление и своя химическая ёмкость, при этом электрическое поле и поляризация для них общие. Из этого рассуждения следует, что эквивалентная схема проводника с двумя типами носителей, например, электронами и ионами, должна выглядеть следующим образом (рисунок 19). Каждая из трёх горизонтальных линий соответствует своему типу тока, протекающего через проводник: электронному, ионному, либо абсорбционному (току смещения). Электрический потенциал соответствует обобщённому электрохимическому потенциалу заряженной частицы. Шесть выводов в схеме присутствует для задания не только электрического напряжения между концами проводника, но и

двух химических потенциалов носителей на каждом конце. Схема отражает тот факт, что накопление зарядов одного типа в какой-либо точке возможно без возникновения электрического поля, если компенсируется подсистемой зарядов другого типа, в соответствии с принципом электронейтральности.

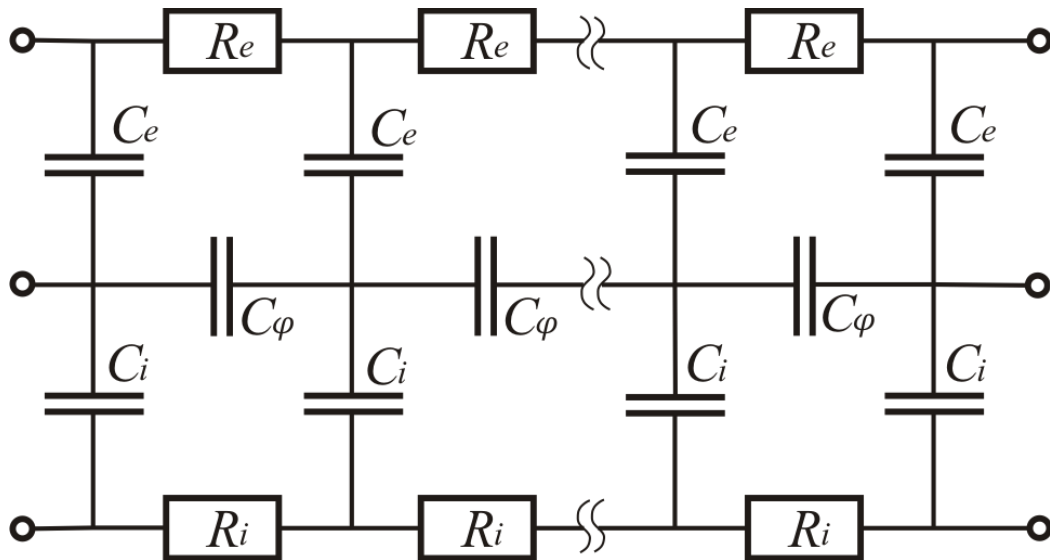


Рисунок 19 — Эквивалентная схема проводника с двумя типами носителей, учитывающая их диффузию

Отметим, что эквивалентная схема на рисунке 19 применима для описания проводника со смешанной проводимостью. Композитные материалы, часто используемые в электродах, устроены более сложно, так как могут иметь разные электрические потенциалы проводящих фаз в своём составе и поэтому должны описываться двумя отдельными линиями токов смещения, связанными через ёмкость двойного зарядового слоя на границе раздела фаз. Это приводит к избыточной сложности модели, поэтому мы будем рассматривать только те композитные материалы, характерные размеры микроструктуры которых позволяют считать электрод однородным на масштабе его толщины. Это предположение никак дополнительно не ограничивает общности рассмотрения, так как в любом случае понадобится для моделирования пористого электрода, даже полностью однородного по составу. В таком случае при описании композитного материала можно ограничиться эквивалентной схемой на рисунке 19 с той оговоркой, что линия токов смещения отражает поляризацию

материала только на макромасштабе, на котором материал можно считать однородным, потенциал на линии токов смещения соответствует усреднённому локальному электрическому потенциалу однородного материала, а химические ёмкости моделируют не только изменение химического потенциала носителей с изменением концентрации, но и изменение электрического потенциала носителей на микромасштабе.

Применим разработанную схему для моделирования поведения пористого электрода со смешанной проводимостью. Для этого сделаем следующие допущения:

- 1) Характерный размер микроструктуры электрода много меньше его геометрических размеров, что позволяет использовать макроскопическое представление сплошной среды.
- 2) Свойства электрода однородны в его объёме на масштабах, много меньших геометрических размеров.
- 3) Толщина электрода постоянна, а токоём равномерен, что позволяет использовать одномерную модель, где ось направлена перпендикулярно плоскости электрода.
- 4) Реакция в электроде протекает по одному определяющему механизму и задействует два типа носителей заряда — ионы и электроны.
- 5) Весь объём электрода работает в режиме, в котором зависимость локального тока реакции от локальной поляризации может быть линеаризована.

Последнее условие не обязательно для построения модели, однако требуется для получения аналитического выражения импеданса пористого электрода. Различие между электронной и дырочной проводимостью несущественно в контексте рассматриваемой макроскопической модели, поэтому оговорим сразу, что под электронной проводимостью мы будем понимать полную электронно-дырочную проводимость.

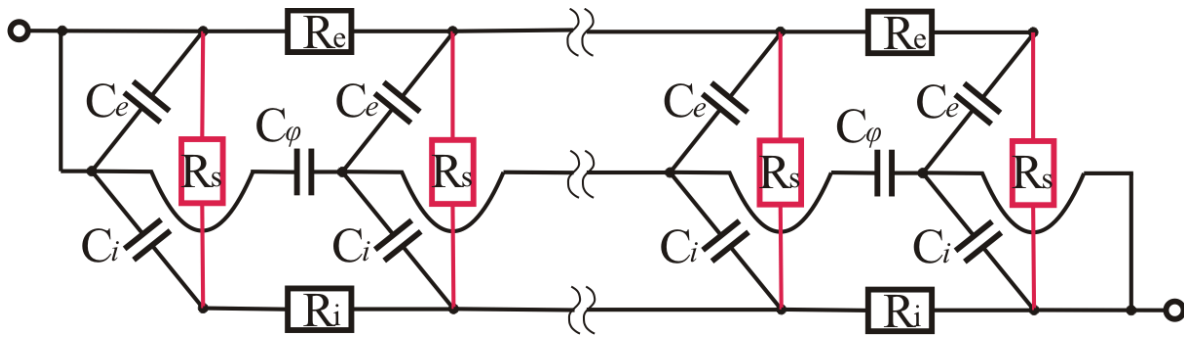


Рисунок 20 — Эквивалентная схема проводника с двумя типами носителей, учитывающая их диффузию и реакцию смены носителей; предлагается для описания пористого электрода ТОТЭ

В приведённой на рисунке 19 схеме отсутствует механизм превращения носителей, поэтому в стационарном режиме ток по каждому типу носителей — постоянная величина. Соединив противоположные берега схемы с помощью поперечных резисторов, можно смоделировать такой механизм, что позволит описать смешанный проводник с учётом возможных превращений носителей разных типов друг в друга (рисунок 20).

Поясним физический смысл введённого сопротивления реакции. Как следует из построения модели и указывалось выше, электрический потенциал на линиях резисторов в нашей эквивалентной схеме соответствует электрохимическому потенциалу заряженной частицы, поэтому напряжение на резисторах сопротивления реакции соответствует разности электрохимических потенциалов ионов и электронов, а именно эта разность, при постоянных химических потенциалах газообразных реагентов, равна локальному перенапряжению с точностью до константы. Учёт влияния газового транспорта и его влияния на локальное перенапряжение приводит к введению понятия газового сопротивления, о котором будет сказано ниже. Вводя в схему резисторы R_s мы полагаем линейную связь между локальным перенапряжением и объёмной плотностью тока реакции. В случае смешанного электронно-ионного проводника удельное объёмное сопротивление реакции равно произведению сопротивления единицы площади поверхности (характеристика вещества) на площадь внутренней поверхности в единице объёма (характеристика микроструктуры). В

случае двухкомпонентного композитного материала оно определяется произведением сопротивления единицы длины трёхфазной границы (характеристика вещества) на длину трёхфазных границ в единице объёма (характеристика микроструктуры).

Структура схемы становится предельно понятной, если представить её в виде трёхгранной призмы, ребра которой соответствуют трём каналам протекания тока: поляризационному, электронному и ионному. На рисунке 20 в левой части эквивалентной схемы вывод подключен к линии токов смещения и линии электронного тока, а в правой части – к линиям тока смещения и ионного тока. Такие граничные условия отвечают условиям работы электродов в топливных элементах, где одна плоскость электрода находится в контакте с токосъёмом, блокирующим ионный ток, а другая – с электролитом, блокирующим электронный ток.

Конечно, описание процесса реакции резистором сильно упрощает реальную картину, прежде всего из-за нелинейной зависимости реального тока реакции от локального перенапряжения, так называемой поляризационной кривой. Область применимости в данном случае ограничивается малыми токами, при которых во всём электроде она может быть линеаризована. Однако это упрощение позволяет получить аналитические выражения и сделать некоторые выводы, с некоторыми оговорками сохраняющие справедливость и при больших токах.

Стоящим упоминания является сделанное выше предположение о существовании единственного, либо доминирующего, механизма реакции. В общем случае оно может оказаться неверным, поскольку для каких-либо материалов при определённых условиях два или более механизма могут реализовываться одновременно и быть примерно равновероятными. При этом не всегда их комбинация может быть заменена на один эффективный.

3.3 Расчёт сопротивления пористого электрода постоянному току

Для начала вычислим сопротивление данной цепочки постоянному току. Ёмкости в этом случае не задействованы, и эквивалентная схема имеет простой вид:

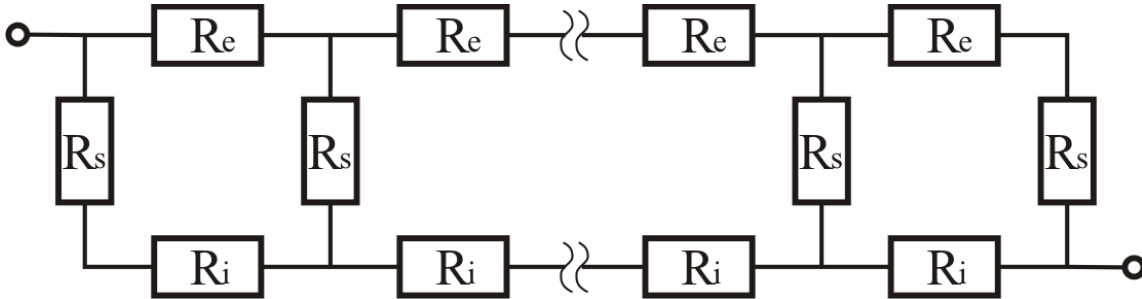


Рисунок 21 — Эквивалентная схема электрода в случае постоянного тока

Расчёты удобно вести сразу в непрерывном пределе бесконечно большого числа элементарных ячеек, для так называемых распределённых элементов. Также для удобства все расчёты проведены для единицы площади электрода без потери общности. Сумма электронного и ионного тока в каждой точке постоянна, поэтому распределение токов в цепочке может быть описано одной функцией распределения доли ионного тока $\alpha(x)$, где x — координата на оси, перпендикулярной плоскости электрода. Прежде всего найдём эту функцию. Пусть толщина электрода h , а в точке контакта с токосъёмом $x=0$, тогда $\alpha(0)=0$, $\alpha(h)=1$. Далее запишем второй закон Кирхгофа для произвольного пути от одной клеммы до другой с единственным проходом через сопротивление реакции в точке $x=x_0$:

$$U = \int_0^{x_0} \rho_e j_e(x) dx + \rho_s j_s(x_0) + \int_{x_0}^h \rho_i j_i(x) dx \quad (22)$$

Электронный и ионный плотности тока выражаются через функцию распределения. Плотность тока реакции имеет другую размерность (A/m^3) вследствие объёмной природы и может быть также выражена через функцию распределения с помощью первого закона Кирхгофа для произвольного узла на «ионной» линии схемы:

$$j_s(x) = \frac{dj_i}{dx} = j \frac{d\alpha}{dx}$$

$$U = \int_0^{x_0} \rho_e j (1 - \alpha(x)) dx + \rho_s j \frac{d\alpha}{dx} \Big|_{x=x_0} + \int_{x_0}^h \rho_i j \alpha(x) dx \quad (23)$$

Продифференцировав уравнение по x_0 , получаем:

$$0 = \rho_e j (1 - \alpha(x)) + \rho_s j \frac{d^2 \alpha}{dx^2} - \rho_i j \alpha(x),$$

$$\frac{d^2 \alpha(x)}{dx^2} - \frac{\rho_e + \rho_i}{\rho_s} \alpha(x) + \frac{\rho_e}{\rho_s} = 0. \quad (24)$$

Стоит отметить, что такое же уравнение можно получить, если записать функционал омических потерь в цепочке, зависящий от функции распределения, и потребовать, чтобы функция распределения доставляла ему минимум [33]. К сожалению, такой способ даёт верный результат лишь для линейных элементов, тогда как законы Кирхгофа сохраняют правомерность и для нелинейных, а вышеприведённый вывод может быть легко модифицирован для такого расчёта.

Если свойства электрода не зависят от координаты, перед нами обычное линейное дифференциальное уравнение второго порядка с постоянными коэффициентами. С учётом граничных условий его решение записывается в виде:

$$\alpha(x) = \frac{\rho_e sh(h/a) + \rho_i sh(x/a) - \rho_e sh((h-x)/a)}{(\rho_i + \rho_e) sh(h/a)}, \quad (25)$$

где $a = \sqrt{\frac{\rho_s}{\rho_i + \rho_e}}$.

Для нахождения сопротивления единицы площади электрода подставим найденную функцию распределения в выражение для падения напряжения. Согласно уравнению оно не зависит от x_0 , поэтому для удобства положим $x_0=0$. Сопротивление модели, соответствующее сопротивлению единицы площади электрода, даётся выражением:

$$R = \frac{\rho_e \rho_i}{\rho_e + \rho_i} h + \frac{2\rho_e \rho_i}{sh(h/a) + th(h/a)} + \frac{\rho_e^2 + \rho_i^2}{th(h/a)} a \quad (26)$$

Видно, что первое слагаемое имеет смысл сопротивления двух параллельных каналов проводимости, так называемой амбиполярной проводимости. Если задать граничные условия такими, что соотношение ионного и электронного токов на входе и выходе цепочки равно соотношению проводимостей, в выражении для сопротивления останется только это слагаемое, соответствующее минимально возможному сопротивлению, реализующемуся в режиме, при котором реакция в электроде не идёт. Однако в нашем случае граничные условия означают полное преобразование тока, вследствие чего возникает второе слагаемое, которое монотонно убывает с ростом толщины, с экспоненциальной скоростью стремясь к фиксированному значению, отличному от нуля.

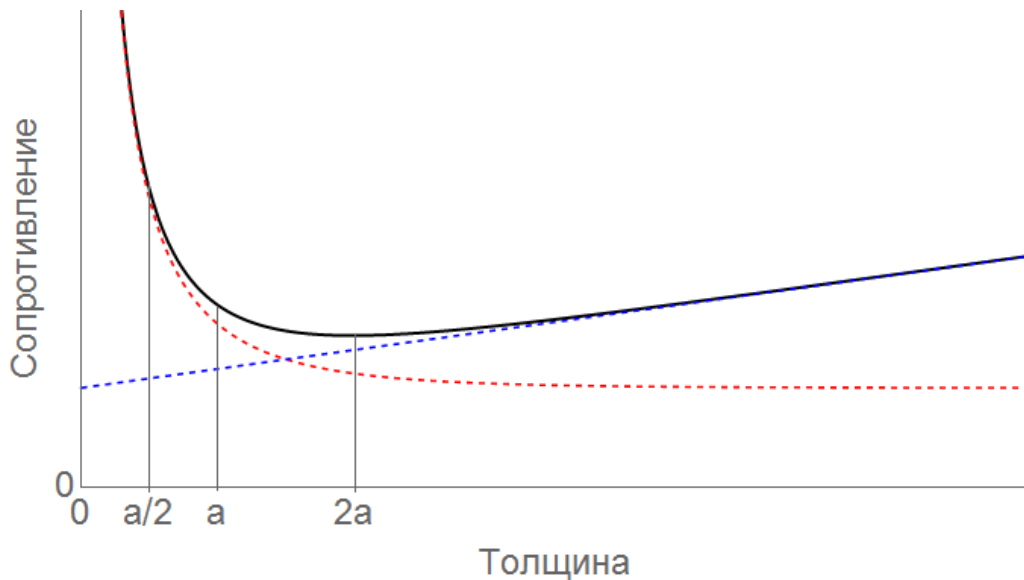


Рисунок 22 — Общий вид зависимости сопротивления модели электрода постоянному току от толщины электрода. Пунктирные линии демонстрируют вклады первого и второго слагаемых выражения (26), пунктирная прямая сдвинута по оси ординат для наглядности.

Естественным образом выделяется параметр a , задающий характерную длину, на которой меняется доля ионного тока. На рисунках 22 и 23 изображены общие виды зависимостей сопротивления модели от толщины электродного слоя и доли ионного тока от координаты.

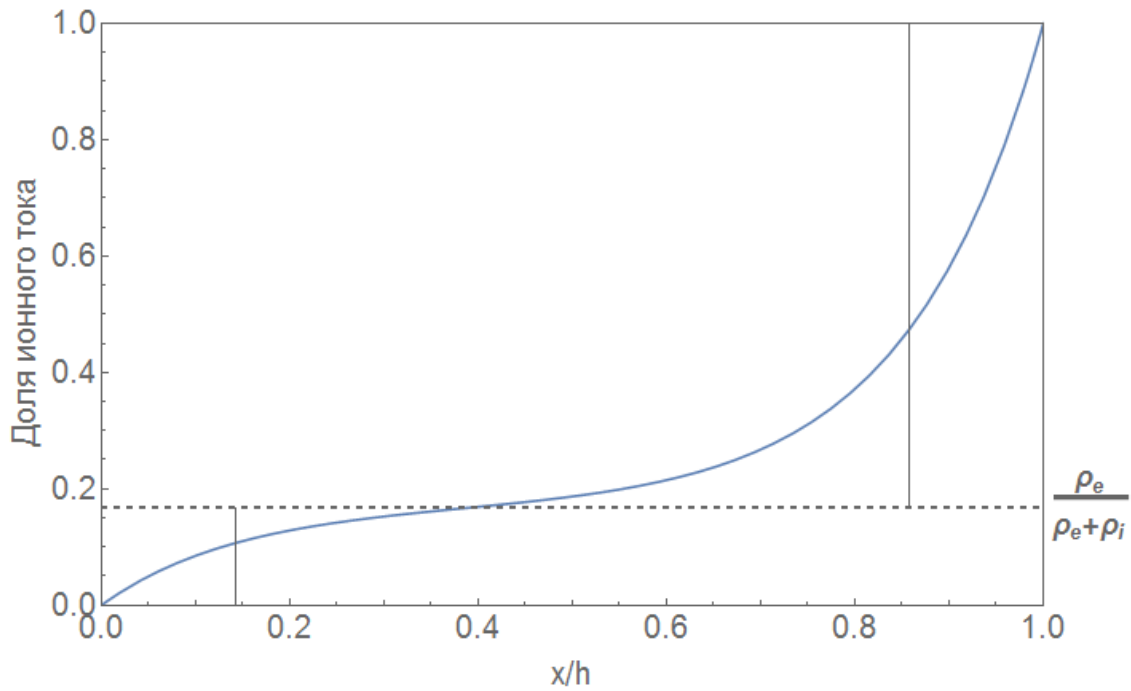


Рисунок 23 — Общий вид зависимости доли ионного тока в модели электрода от координаты. Пунктирная линия отвечает равновесной доле ионного тока в случае амбиполярной проводимости, вертикальные линии отмечают приграничные области с толщиной a .

Из второго рисунка видно, что для достаточно толстого электрода доля ионного тока в объёме стремится к равновесной, определяемой соотношением проводимостей, параметр a задаёт также характерную толщину зоны реакции вблизи пограничных слоёв электрода, порождённой возмущающим граничным условием. В типичном случае из-за нелинейности дифференциальное сопротивление реакции падает с ростом тока, что должно приводить к сужению зоны реакции с ростом тока.

Благодаря наличию двух слагаемых, одно из которых линейно растёт с толщиной, а второе экспоненциально убывает, кривая зависимости сопротивления от толщины всегда имеет минимум. Отсюда следует простой вывод существования оптимальной толщины электрода, при которой он обладает минимальным сопротивлением. В том случае, если общая проводимость электродного материала велика, наклон линейного участка может быть очень мал,

а минимум иметь нерезкий характер. Тогда можно говорить о широкой области толщин электрода, в которой его сопротивление остаётся почти постоянным.

Выражение (26) с точностью до переобозначений может быть найдено в литературе [17]. Авторы не применяли метода эквивалентных схем, однако по сути сделанных предположений и составленных уравнений их модель эквивалентна упрощённой схеме на рисунке 21. Таким образом в данной работе их результат был независимо подтверждён.

Легко заметить, что в случае протекания через электрод постоянного тока в каждой точке электронный ток пропорционален потоку газообразных реагентов и продуктов реакции. Действительно, на границе с электролитом как электронный ток, так и газовые потоки обращаются в ноль, а во всём объеме электрода объёмный источник свободных электронов пропорционален объёмному источнику газообразных реагентов, поскольку они связаны через определённую электрохимическую реакцию. Благодаря этому обстоятельству падение напряжения в электронной подсистеме между двумя точками пропорционально перепаду химического потенциала газообразного реагента между ними. Таким образом, в стационарном случае газовое сопротивление равносильно эффективной добавке к электронному сопротивлению и его можно легко учесть. К сожалению, в случае переменного тока подобный приём проделать не удаётся и для учёта газового сопротивления необходимо отказаться от метода эквивалентных схем. Аккуратный расчёт был произведён, например в [12]. Как указано ниже, в Главе 4, в большинстве случаев газовым сопротивлением самого пористого электрода можно пренебречь.

3.4 Импеданс пористого электрода в упрощённом случае

Обратим внимание на то, что при невысоких частотах (< 1 МГц) для большинства проводников током смещения можно пренебречь. Действительно, поляризационную ёмкость вещества C_{ϕ} легко вычислить, зная его диэлектрическую проницаемость. Из условия равенства резонансной частоты

1 МГц получаем пороговое значение проводимости, ниже которого током смещения в области невысоких частот пренебречь нельзя:

$$\sigma_{min} = 2\pi\nu\varepsilon\varepsilon_0 \quad (27)$$

Даже при $\varepsilon = 10$ значение пороговой проводимости составляет $5,5 \cdot 10^{-6}$ См/см, и в большинстве электродных материалов критерий малости тока смещения выполняется как для электронной, так и для ионной проводимости. Результаты расчёта импеданса с учётом тока смещения изложены в разделе 3.5.

Малость тока смещения позволяет упростить эквивалентную схему, заменив поляризационные конденсаторы разрывами цепи. В случае единственного типа носителей это предсказуемо приводит к превращению схемы в тривиальную цепочку резисторов, поскольку все химические ёмкости оказываются «подвешены в воздухе». Однако в случае нескольких типов носителей картина меняется и химические ёмкости играют важную роль. На рисунке 24 изображена соответствующая упрощённая эквивалентная схема, которая имеет ту же структуру, что и схема для постоянного тока, за исключением ёмкости, подключенной параллельно сопротивлению реакции.

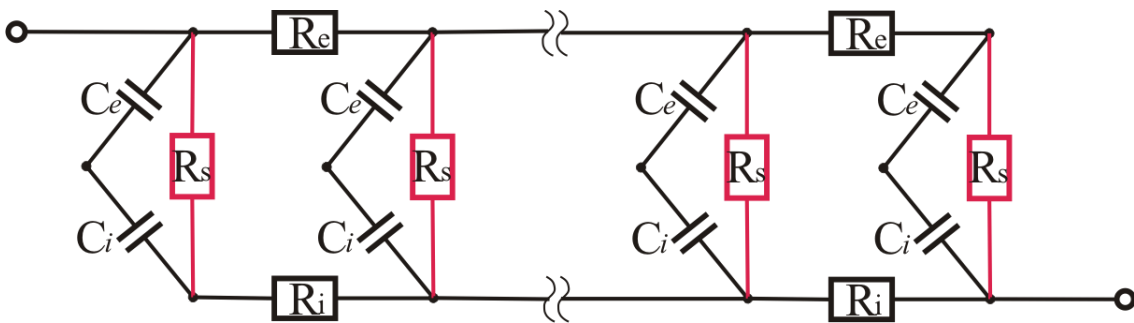


Рисунок 24 — Упрощённая эквивалентная схема пористого электрода, не учитывающая ток смещения

Данная схема соответствует случаю смешанного проводника, в котором ёмкость реакции, как мы видим, обусловлена химическими ёмкостями электронной и ионной подсистем. Физический смысл ёмкости реакции различен для смешанного проводника и композита, так же как и смысл сопротивления реакции. Для смешанного проводника ёмкость реакции имеет объёмную

природу, поскольку согласованное изменение концентраций электронов и ионов происходит в одной и той же области пространства. Химическая ёмкость электронной подсистемы выражается через плотность состояний на уровне Ферми:

$$c_e = \frac{dQ_e}{dU_e} = e^2 \frac{dn}{d\mu} = 2e^2 g(E_F) \quad (28)$$

Для ионной подсистемы она пропорциональна активности электродного материала к изменению стехиометрии по рабочему иону, в нашем случае по кислороду, с изменением парциального давления кислорода в окружающей атмосфере:

$$c_i = \frac{dQ_i}{dU_i} = 4e^2 \frac{dn}{d\mu} \quad (29)$$

В композите электронный и ионный проводники пространственно разделены, а заряды накапливаются преимущественно на их границе, формируя так называемый двойной заряженный слой. Таким образом, ёмкость реакции в композите определяется не только зависимостью химического потенциала носителей от их концентрации, но и электрической ёмкостью двойного заряженного слоя, связанной с площадью границы между ионным и электронным проводником.

Как известно, для вычисления импеданса цепи остаются справедливыми выражения для постоянного тока, с тем отличием, что сопротивления следует заменить на импедансы, зависящие от частоты. Поэтому вместо повторения выкладок достаточно заменить ρ_s на z_s , отвечающее импедансу параллельно соединённых сопротивления и ёмкости реакции:

$$z_s(\omega) = \frac{\rho_s}{1 + i\omega\rho_s c_s} \quad (30)$$

При этом параметр длины a становится комплексным и начинает зависеть от частоты, тогда как в остальном выражение для сопротивления электрода не меняется:

$$Z(\omega) = \frac{\rho_e \rho_i}{\rho_e + \rho_i} h + \frac{2\rho_e \rho_i}{sh(h/\tilde{a}(\omega))} + \frac{\rho_e^2 + \rho_i^2}{th(h/\tilde{a}(\omega))} \tilde{a}(\omega) \quad (31)$$

$$\tilde{a}(\omega) = \sqrt{\frac{z_s(\omega)}{\rho_i + \rho_e}} = \sqrt{\frac{\rho_s}{(\rho_i + \rho_e)(1 + i\omega\rho_s c_s)}}$$

Рисунок 25 показывает, как меняется форма годографов в зависимости от толщины электрода.

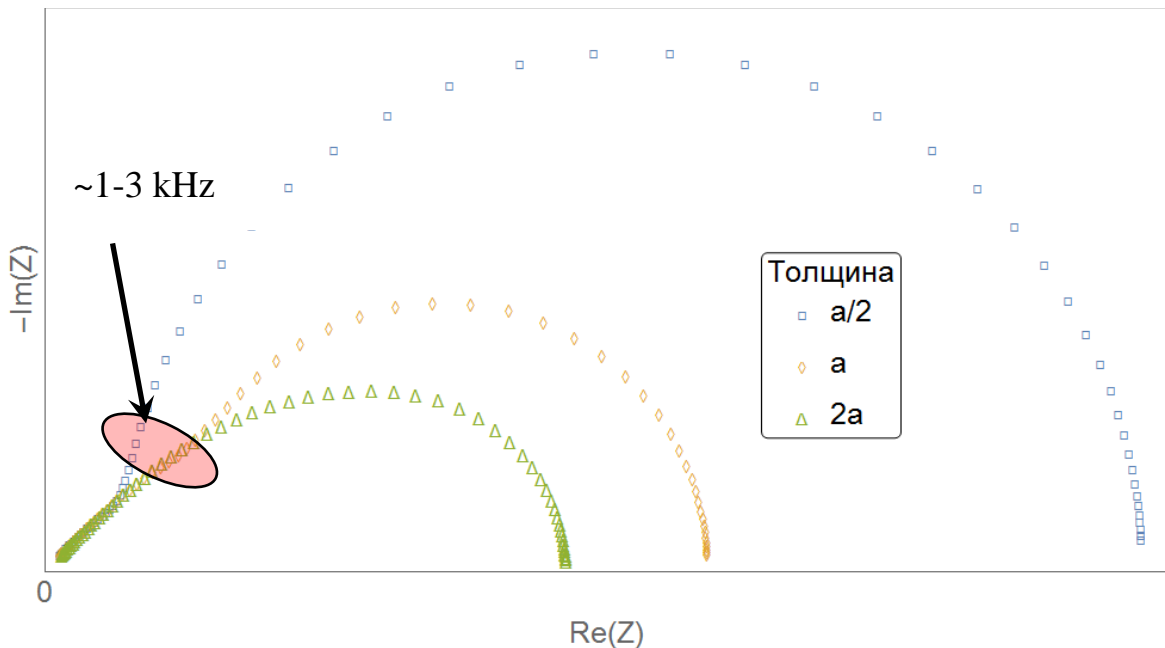


Рисунок 25 — Вид годографов импеданса упрощённой модели пористого электрода в зависимости от толщины электрода

Электронное сопротивление принято малым, ионное сопротивление и сопротивление реакции подобраны так, чтобы сопротивление электрода было в рамках наблюдаемых значений, а толщина зоны реакции составляла порядка 10 мкм. При большой толщине имеем типичную каплеобразную форму импеданса Герцшера, однако при уменьшении толщины выделяется низкочастотная дуга окружности, переходящая в прямую под 45° к оси абсцисс при всё большей частоте. Это поведение легко понять, если принять во внимание, что модуль величины $\tilde{a}(\omega)$, имеющий смысл характерной толщины зоны реакции, уменьшается с ростом частоты. Условно любой «тонкий» электрод становится «толстым» при некоторой частоте, после чего толщина зоны реакции и его

эффективная ёмкость начинает зависеть от частоты. В области низких частот для тонкого электрода толщина зоны реакции и, соответственно, эффективная ёмкость определяются, в основном, геометрической толщиной, что и отражается соответствующим образом на форме годографа импеданса.

При этом в том случае, если электрод слишком тонкий для используемого материала, практически весь годограф за исключением небольшого высокочастотного хвоста представляет собой полуокружность. Поэтому угол подхода кривой к действительной оси в области высоких частот даёт простой критерий достаточности толщины электрода: если он заметно превосходит 45° , увеличение толщины может уменьшить полное сопротивление.

Выражение (31) с точностью до переобозначений может быть найдено в литературе [18], где оно выведено для пористого электрода с электронной проводимостью в контакте с жидким электролитом. Несмотря на некоторые отличия от газовых электродов, упрощающие предположения приводят к тому, что эквивалентные схемы моделей совпадают. Таким образом, результат [18] был подтверждён в данной работе.

С практической точки зрения важно рассмотреть некоторые распространённые частные случаи и понять, какая информация может быть получена с помощью аппроксимации экспериментальных данных полученным выражением.

Преимущественно электронная проводимость

Довольно часто в электродных материалах реализуется ситуация, при которой электронная проводимость намного превосходит ионную. Тогда удельным сопротивлением электронному току можно пренебречь и упростить выражение:

$$Z = \frac{\rho_i \tilde{a}(\omega)}{th(h/\tilde{a}(\omega))} = \sqrt{\frac{\rho_i \rho_s}{(1 + i\omega \rho_s c_s)}} cth \left[h \sqrt{\frac{\rho_i (1 + i\omega \rho_s c_s)}{\rho_s}} \right] \quad (32)$$

Это выражение можно представить в виде $Z = \frac{\rho_i}{\sqrt{A+i\omega B}} \operatorname{cth}[h\sqrt{A+i\omega B}]$, где $A = \rho_i/\rho_s$, $B = \rho_i c_s$.

Если $h\sqrt{A} \gg 1$ (толстый электрод), то независимо от частоты котангенс близок к единице, выражение принимает вид классического импеданса Геришера [9] $Z = \frac{\rho_i}{\sqrt{A+i\omega B}}$ и может быть описано всего двумя независимыми параметрами, $A/\rho_i^2 = 1/\rho_i\rho_s$, $B/\rho_i^2 = c_s/\rho_i$, которые определяются из аппроксимации. Попытка аппроксимации тремя параметрами даст неопределённый результат, поскольку они оказываются линейно зависимыми. Поэтому измерения на толстом электроде дают неполную информацию о материале электрода: характерное время релаксации и произведение сопротивления реакции и ионного сопротивления.

Если $h\sqrt{A} \ll 1$ (тонкий электрод), для области невысоких частот котангенс можно заменить двумя первыми членами его разложения в ряд Лорана в окрестности нуля: $\operatorname{cth} x \approx \frac{1}{x} + \frac{x}{3}$. Выражение принимает вид

$$Z = \frac{\rho_i}{h(A+i\omega B)} + \frac{1}{3}\rho_i h = \frac{\rho_s}{h(1+i\omega\rho_s c_s)} + \frac{1}{3}\rho_i h \quad (33)$$

В этом случае аппроксимация позволяет точно определить ρ_s и c_s . Что касается ρ_i , во-первых, в силу малости толщины второе слагаемое выражения (33) окажется небольшим, а во-вторых, может суммироваться с любым омическим вкладом, например, сопротивлением мембраны электролита, что делает перспективы получения надёжных значений ρ_i зыбкими, так как в области высоких частот особенность импеданса может маскироваться паразитными ёмкостями и индуктивностями.

Если же не реализуется ни один из вышеперечисленных случаев и $h\sqrt{A} \approx 1$, в области невысоких частот Z сильно зависит от ρ_i , A и B , причём количество независимых параметров не может быть уменьшено. Это позволяет уверенно определить указанные параметры из аппроксимации и вычислить ρ_s и c_s .

Таким образом, максимальное количество информации можно получить, проведя измерения импеданса электрода с толщиной, близкой к характеристической. Отклонение в любую сторону приводит к уменьшению точности и потере одного независимого параметра, определяемого из аппроксимации.

Сравнимые проводимости по ионам и электронам

Если ионная и электронная проводимости сравнимы, ситуация усложняется. Рассмотрение предельных случаев толстого и тонкого электрода даёт тот же результат – два уверенно определяемых параметра аппроксимации (если не принимать во внимание омический сдвиг) при четырёх неизвестных. Измерения электрода с толщиной, близкой к характеристической, могут дать три параметра аппроксимации. И только если с достаточной точностью измерить электродный омический сдвиг, можно получить уверенно все четыре параметра. При этом выражение симметрично по ρ_e и ρ_i , так что нужно обладать дополнительной информацией о том, какое из значений больше. В любом случае, при сравнимых значениях ρ_e и ρ_i желательно провести отдельное независимое измерение одного из параметров, например, ρ_e , чтобы повысить надёжность результатов.

3.5 Импеданс пористого электрода с учётом тока смещения

Для расчёта импеданса полной цепи потребуется составить и решить систему из двух уравнений, поскольку теперь в ней присутствует три тока, сумма которых постоянна, и распределение токов может быть описано двумя функциями координаты. Удельные импедансы конденсаторов обозначим z_e , z_i , z_ϕ , удельные сопротивления — ρ_e , ρ_i , ρ_s . Токи, направленные вдоль рёбер трёхгранной призмы, будем называть продольными, остальные — поперечными. Если в упрощённом варианте схемы ток реакции выражался через функцию распределения просто с помощью первого закона Кирхгофа, для выражения поперечных токов в данном случае придётся дополнительно применить второй закон, учтя, что сумма падений напряжения в замкнутом контуре равна нулю.

$$\begin{cases} \frac{dj_e}{dx} = j_{\varphi \rightarrow e} - j_{e \rightarrow i} \\ \frac{dj_i}{dx} = j_{\varphi \rightarrow i} + j_{e \rightarrow i} \\ z_e j_{\varphi \rightarrow e} + \rho_s j_{e \rightarrow i} - z_i j_{\varphi \rightarrow i} = 0 \end{cases} \quad (34)$$

Решив простую систему уравнений, получим следующие выражения для тока реакции, а также токов накопления электронов и ионов, соответственно:

$$\begin{aligned} j_{e \rightarrow i} &= \frac{z_i \frac{dj_i}{dx} - z_e \frac{dj_e}{dx}}{\rho_s + z_e + z_i} \\ j_{\varphi \rightarrow e} &= \frac{z_i \left(\frac{dj_e}{dx} + \frac{dj_i}{dx} \right) + \rho_s \frac{dj_e}{dx}}{\rho_s + z_e + z_i} \\ j_{\varphi \rightarrow i} &= \frac{z_e \left(\frac{dj_e}{dx} + \frac{dj_i}{dx} \right) + \rho_s \frac{dj_i}{dx}}{\rho_s + z_e + z_i} \end{aligned} \quad (35)$$

Чтобы составить два основных уравнения на функции распределения, можно проинтегрировать падение напряжения по любым двум типам путей вдоль рёбер с однократным переходом между ними:

$$\begin{cases} \int_0^{x_0} \rho_e j_e(x) dx - z_e j_{\varphi \rightarrow e}(x_0) + \int_{x_0}^h z_\varphi (j - j_e(x) - j_i(x)) dx = const \\ \int_0^{x_0} \rho_i j_i(x) dx - z_i j_{\varphi \rightarrow i}(x_0) + \int_{x_0}^h z_\varphi (j - j_e(x) - j_i(x)) dx = const \end{cases} \quad (36)$$

Дифференцируем по координате, упрощаем, выражаем токи через две функции распределения, в результате чего получаем следующую систему:

$$\begin{cases} \frac{d^2 \alpha_e}{dx^2} = \left(\frac{z_e + \rho_s}{z_e \rho_s} \rho_e + \frac{z_\varphi}{z_e} \right) \alpha_e + \left(\frac{z_\varphi}{z_e} - \frac{\rho_i}{\rho_s} \right) \alpha_i - \frac{z_\varphi}{z_e}, \\ \frac{d^2 \alpha_i}{dx^2} = \left(\frac{z_\varphi}{z_i} - \frac{\rho_e}{\rho_s} \right) \alpha_e + \left(\frac{z_i + \rho_s}{z_i \rho_s} \rho_i + \frac{z_\varphi}{z_i} \right) \alpha_i - \frac{z_\varphi}{z_i}. \end{cases} \quad (37)$$

Перед нами система линейных уравнений с постоянными коэффициентами. К сожалению, выражения, получающиеся в результате решения, чрезвычайно громоздки и не поддаются заметному упрощению, а потому приведём только

основные результаты. Собственные значения и собственные векторы вида $\begin{pmatrix} v_{1,2} \\ 1 \end{pmatrix}$ матрицы даются выражениями:

$$\lambda_{1,2} = \frac{z_i(z_e + \rho_s)\rho_e + z_e(z_i + \rho_s)\rho_i + \rho_s(z_e + z_i)z_\varphi}{2\rho_s z_e z_i} \times \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4\rho_s z_e z_i (\rho_s + z_e + z_i) (\rho_e \rho_i + \rho_e z_\varphi + \rho_i z_\varphi)}{(z_i(z_e + \rho_s)\rho_e + z_e(z_i + \rho_s)\rho_i + \rho_s(z_e + z_i)z_\varphi)^2}} \right) \quad (38)$$

$$v_{1,2} = \frac{z_i \rho_i + (z_\varphi + \rho_i - z_i \lambda_{1,2}) \rho_s}{z_i \rho_e - z_\varphi \rho_s}$$

Решение выглядит следующим образом:

$$\begin{cases} \alpha_e = \frac{z_\varphi}{\rho_e \rho_i + z_\varphi (\rho_e + \rho_i)} (A v_1 \operatorname{sh} \sqrt{\lambda_1} x + B v_2 \operatorname{sh} \sqrt{\lambda_2} x + C v_1 \operatorname{ch} \sqrt{\lambda_1} x + D v_2 \operatorname{ch} \sqrt{\lambda_2} x + \rho_i) \\ \alpha_i = \frac{z_\varphi}{\rho_e \rho_i + z_\varphi (\rho_e + \rho_i)} (A \operatorname{sh} \sqrt{\lambda_1} x + B \operatorname{sh} \sqrt{\lambda_2} x + C \operatorname{ch} \sqrt{\lambda_1} x + D \operatorname{ch} \sqrt{\lambda_2} x + \rho_e) \end{cases} \quad (39)$$

Коэффициенты А, В, С, D находятся из четырёх граничных условий:

$$\begin{cases} \alpha_i(0) = 0, \\ \alpha_e(h) = 0, \\ j_{\varphi \rightarrow e}(0) = 0, \\ j_{\varphi \rightarrow i}(h) = 0, \end{cases} \quad (40)$$

Первые два означают блокирование электронного и ионного тока на соответствующих границах, тогда как третье и четвёртое следуют из способа подключения к цепочке, моделирующего отсутствие накопления разрешённых зарядов на границах. Выражения для коэффициентов мы здесь не приводим из-за их чрезмерного размера. Импеданс всей цепи получим, проинтегрировав падение напряжения на линии токов смещения:

$$Z = \frac{z_\varphi}{\rho_e \rho_i + z_\varphi (\rho_e + \rho_i)} \left(\rho_e \rho_i h - z_\varphi \left(\frac{(C \operatorname{sh}(h\sqrt{\lambda_1}) + A(\operatorname{ch}(h\sqrt{\lambda_1}) - 1))(1 + v_1)}{\sqrt{\lambda_1}} + \frac{(D \operatorname{sh}(h\sqrt{\lambda_2}) + B(\operatorname{ch}(h\sqrt{\lambda_2}) - 1))(1 + v_2)}{\sqrt{\lambda_2}} \right) \right) \quad (41)$$

После упрощения конечного выражения оно становится пригодным для построения графиков с помощью соответствующего ПО. Полная запись выражения содержится в приложении 1.

Для анализа полученного результата на рисунке 26 построены два годографа импеданса, соответствующие упрощённой и полной моделям.

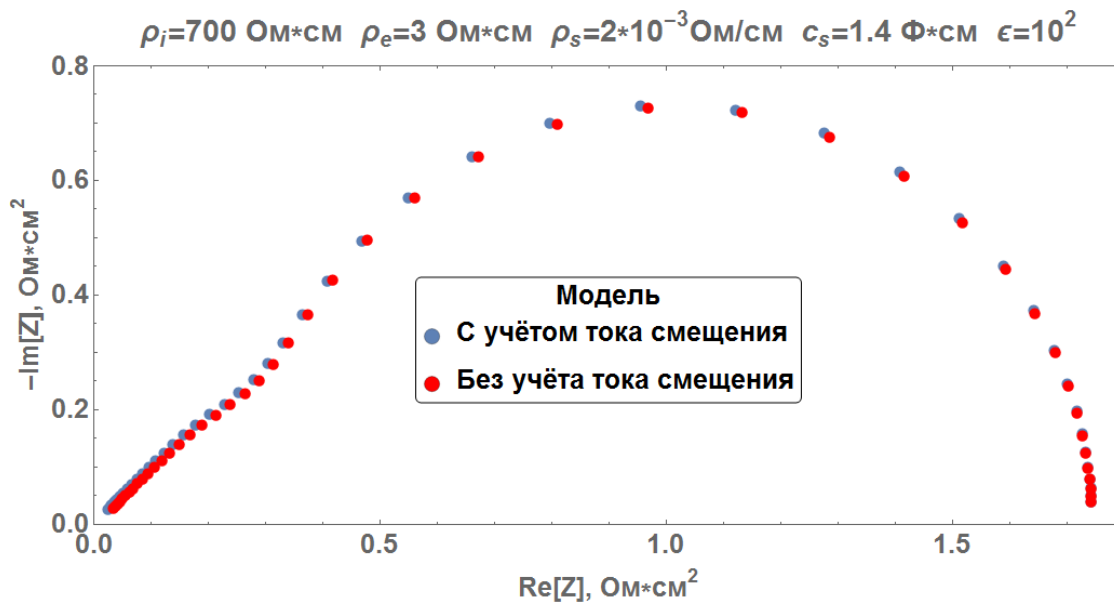


Рисунок 26 — Сравнение годографов импеданса моделей без учёта и с учётом тока смещения. Параметры, использованные для построения, приведены в верхней части рисунка

Из рисунка 26 видно, что даже если диэлектрическая проницаемость материала электрода очень велика и равна 100, на зависимости импеданса от частоты это отражается слабо. При нормальных значениях ϵ разница становится пренебрежимо малой, что подтверждает правомерность использования упрощённой модели. На графиках, построенных при очень больших значениях диэлектрической проницаемости, в высокочастотном пределе кривая годографа подходит к оси абсцисс под углом 90° , что объясняется шунтированием полной модели поляризационной ёмкостью. На рисунке 26 это незаметно потому, что, хотя теоретически кривая изгибается вблизи нуля, это происходит при очень высоких частотах и очень малом модуле импеданса.

Несмотря на то, что для большинства материалов учёт тока смещения не приводит к заметным поправкам в импеданс на характерных частотах, для выделенных случаев, например, очень тонких электродов, материалов с низкими значениями электронной и/или ионной проводимости, аномально высокими значениями диэлектрической проницаемости такие поправки могут играть заметную роль. Кроме того, математический результат состоит в том, что было получено аналитическое выражение для импеданса цепи распределённых элементов 6 типов с топологией трёхгранной призмы, причём импеданс каждого элемента может быть произвольным. Данный результат может быть использован на любой цепи распределённых элементов с аналогичным типом подключения.

3.6 Выводы

1) Разработана универсальная макроскопическая одномерная модель пористого электрода на основе распределённых элементов, описывающая распределённую реакцию смены носителей заряда. В общем виде вычислен импеданс электрической цепи распределённых элементов 6 типов, имеющей топологию трёхгранной призмы. Получена аналитическая зависимость импеданса пористого электрода от частоты, толщины электрода, удельных сопротивления реакции, электронного и ионного сопротивления. Анализ модели и полученных выражений показал, что:

2) существует оптимальная толщина пористого электрода, при которой его полное сопротивление минимально; эта толщина зависит от отношения сопротивления реакции к сумме электронного и ионного сопротивлений; недостаточная толщина электрода сопровождается высоким сопротивлением и характерной формой годографа импеданса с перегибом;

3) в случае постоянного тока газовое сопротивление электрода может быть учтено введением эффективной добавки к электронному сопротивлению;

4) при расчёте импеданса электродов с типичными параметрами током смещения, вызванным электрической поляризацией в макромасштабе, можно пренебречь;

5) в том случае, когда одна из компонент проводимости (электронная или ионная) значительно превосходит другую, полное сопротивление пористого электрода практически не зависит от доминирующей компоненты проводимости;

6) аппроксимация экспериментальных спектров импеданса пористого электрода позволяет получить значения эффективных удельных электронного и ионного сопротивлений, а также удельных сопротивления и ёмкости электрохимической реакции; при этом максимальное количество независимых параметров можно извлечь из спектров импеданса электродов, имеющих толщину, близкую к характеристической, тогда как значительное отклонение от этой толщины приводит к уменьшению их числа;

7) ёмкость, связанная с электрохимической реакцией, имеет различную природу для смешанных проводников и композитов, однако это не влияет на вид импеданса электрода до тех пор, пока он может считаться однородным на масштабах порядка характеристической толщины и толщины электрода.

4 ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ ИМПЕДАНСА СИММЕТРИЧНЫХ ЯЧЕЕК NI-YSZ|YSZ|NI-YSZ

4.1 Введение

С целью проверки модели, разработанной в Главе 3, была выполнена серия измерений импеданса симметричных ячеек с электролитом 8YSZ и композитными керметными электродами Ni-8YSZ. Использование симметричных ячеек позволяет легко выделить импеданс электрода из импеданса всей ячейки, если электроды находятся в равных условиях. Равенство условий означает, что постоянная компонента тока, протекающего через ячейку, должна быть равна нулю, что отвечает и условию малости тока, необходимому для корректной работы модели. Благодаря тому, что проводимость металлического никеля на несколько порядков превосходит проводимость YSZ, реализуется случай преимущественно электронной проводимости и импеданс электрода должен в общем случае описываться выражением (32) с тремя материальными параметрами: ионным сопротивлением, сопротивлением реакции и ёмкостью реакции. Аноды из материалов типа Ni-YSZ применяются в абсолютном большинстве как лабораторных, так и коммерческих ТОТЭ, выпускаемых в настоящее время. Они довольно хорошо изучены, и, принимая во внимание высокие значения ионной проводимости, в них ожидалось относительно большие значения толщины зоны реакции. Косвенно это соображение подтверждается тем, что функциональный слой анода редко делают меньше 15-20 мкм. Если правильно подобрать толщину анода, можно избежать случаев как тонкого электрода, когда сопротивление намного превосходит оптимальное, а импеданс вырождается в полуокружность, так и толстого электрода, когда уменьшается число независимых параметров, которые могут быть получены в результате аппроксимации.

В работе [11] авторы провели детальное компьютерное моделирование импеданса пористого электрода, учтя кроме всего прочего газовое сопротивление, проистекающее из концентрационной поляризации за счёт возникновения

градиентов концентрации в газовой фазе. При этом различалось газовое сопротивление самого пористого электрода и сопротивление газовой прослойки между электродом и токосъёмным прижимом. Авторы получили годограф импеданса, повторяющий наблюдаемые в эксперименте и, отключая то или иное сопротивление в своей модели, убедительно показали соответствия между различными участками годографа и указанными сопротивлениями. Как отмечается в тексте работы и видно из графиков на рисунке 27, довольно хорошо выделяющаяся низкочастотная полуокружность годографа обусловлена газовым сопротивлением объёма, соединяющего электрод с резервуаром постоянной концентрации.

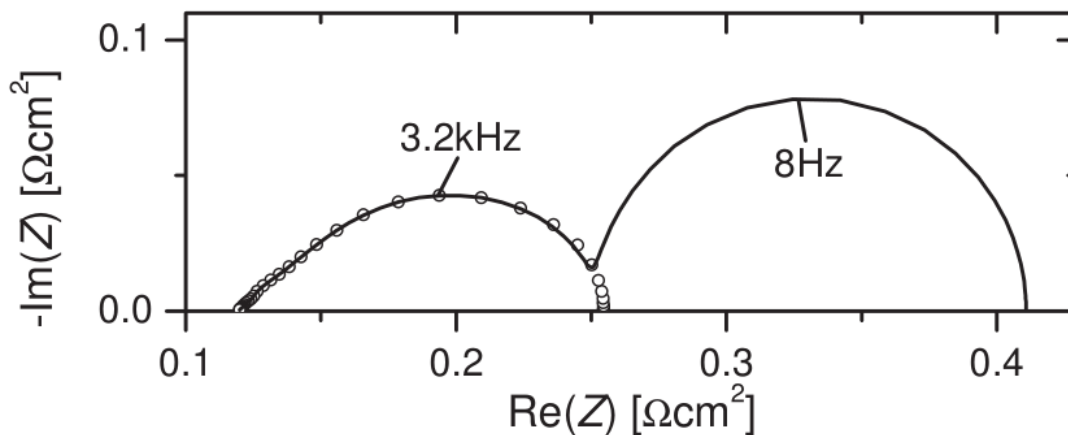


Рисунок 27 — смоделированный годограф импеданса электрода из работы [11]. Линия отвечает полной модели, точки – модели с нулевым газовым сопротивлением

Низкие частоты, соответствующие процессу газового транспорта, объясняются протяжённостью расстояния, на котором меняется концентрация и, соответственно, большим сопротивлением, а также макроскопическим объёмом, а значит и ёмкостью, которые в произведении дают крайне низкие частоты релаксации. Важным выводом работы является также то, что вклад газового сопротивления самого пористого электрода, по крайней мере, при пористости 0,35 и извилистости пор 1,87 относительно мал и лежит в области частот между вышеописанным газовым сопротивлением и основным вкладом, обусловленным распределённой электрохимической реакцией в пористом электроде (выражение 32).

Результаты моделирования [11] находятся в прекрасном согласии с более ранней экспериментальной работой [34], в которой в зависимости от конструкции измерительной ячейки на годографе импеданса электрода выделялась одна, две или три фигуры, похожие на полуокружности и различаемые по частоте. Оказалось, что первая соответствует распределённой электрохимической реакции, вторая — газовому транспорту в токосъёмной сетке вдоль электрода, третья — газовому транспорту в объёме измерительной вставки до области газа с постоянной концентрацией реагентов. Последняя часть наблюдалась только в конструкции, где рабочий электрод находился в другом объёме, нежели потенциальный электрод, и отличалась большими ёмкостью и сопротивлением [34]. В этой же работе указывается на малость газового сопротивления самой пористой структуры: толщина электрода, необходимая для появления весомого вклада в сопротивление, оценивается в 200 мкм.

Измерения в ходе настоящей работы показали, что годографы импеданса симметричных ячеек имеют общий вид, изображённый на рисунке 27. И всё же, совпадение в среднечастотной части, соответствующей импедансу пористого электрода, неполное. Угол наклона прямого участка годографов в высокочастотной области к действительной оси составляет менее 45° , следующих из теории, а дуга окружности при низких частотах имеет центр, лежащий ниже действительной оси. Годограф оказался как будто сжат в вертикальном направлении или растянут в горизонтальном. Такое явление широко известно и часто встречается в спектрах импеданса ионпроводящих систем. Лучше всего деформированные таким образом окружности описываются (RQ) -элементом — связкой резистора и параллельного ему CPE (он же Q для краткости) элемента. В работе [35] с помощью исследования точечного контакта было показано, что трёхфазная граница в электродах Ni-YSZ описывается импедансом вида (RQ) с фазой меньше единицы. С учётом этого выражения (30) и (31) должны быть заменены на более общие:

$$z_s(\omega) = \frac{\rho_s}{1 + (i\omega)^\varphi \rho_s c_s},$$

$$Z = \frac{\rho_i \tilde{a}(\omega)}{th(h/\tilde{a}(\omega))} = \sqrt{\frac{\rho_i \rho_s}{(1 + (i\omega)^\varphi \rho_s c_s)}} cth \left[h \sqrt{\frac{\rho_i (1 + (i\omega)^\varphi \rho_s c_s)}{\rho_s}} \right] \quad (42)$$

Учитывая вышесказанное, результаты измерения импеданса симметричной ячейки могут быть описаны следующей эквивалентной схемой, изображённой на рисунке 28.

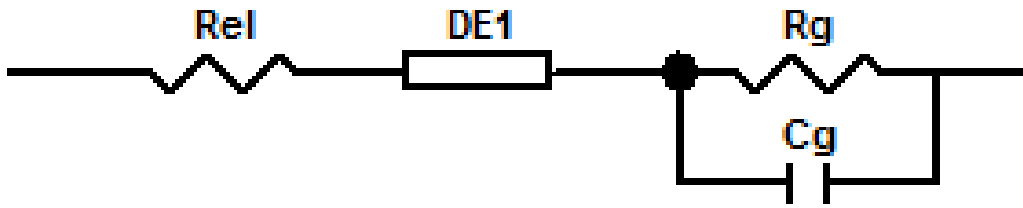


Рисунок 28 — Эквивалентная схема, описывающая импеданс симметричной ячейки в интересующей области частот: Rel — сопротивление контакта и мембраны твёрдого электролита, DE1 — импеданс пористого электрода согласно выражению (42), Rg и Cg — низкочастотное газовое сопротивление прилегающего объёма

Пробные измерения и целенаправленное изучение литературы показали, что электроды Ni-YSZ способны проявлять в рабочих условиях деградацию сопротивления со значительной (порядка нескольких % в час) скоростью в случае отсутствия протекающего через них постоянного тока [36]. Чаще всего такое поведение керметных электродов связывают с агломерацией никеля, приводящей к сокращению как площади поверхности никеля, так и длины трёхфазных границ, вблизи которых протекает электрохимическая реакция. В качестве альтернативного механизма деградации предлагается уменьшение со временем площади контакта ион- и электронпроводящей фаз в композите и, соответственно, длины трёхфазных границ вследствие плохого смачивания никелем поверхности YSZ. В условиях протекания постоянного анодного тока такой быстрой деградации анода не наблюдается, более того, сопротивление керметного анода снижается в течение многих часов работы. Этот эффект объясняется

образованием на поверхности ионного проводника в зонах активной электрохимической реакции нанозёрен металлического никеля. СЭМ-изображение с такими нанозёрнами приведено на рисунке 29.

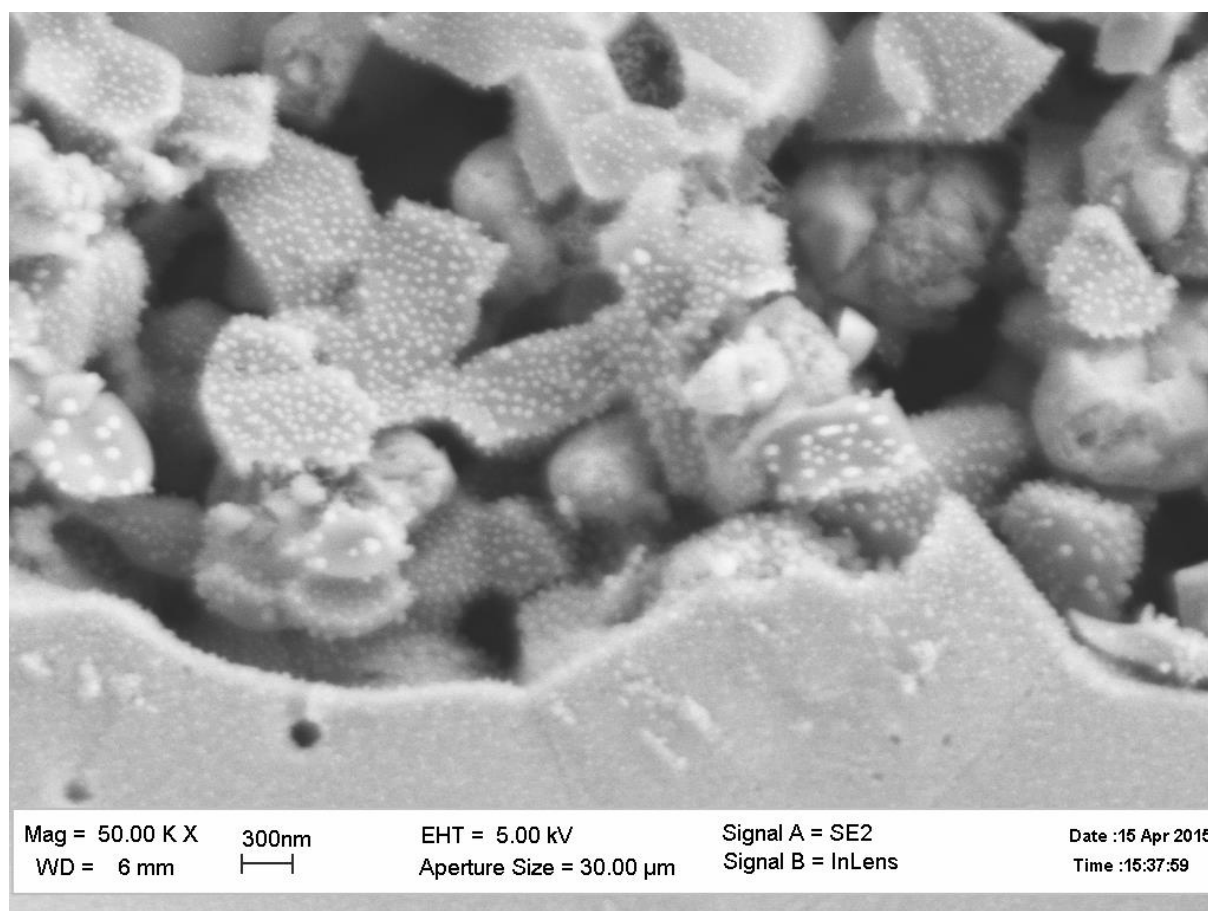


Рисунок 29 — СЭМ-изображение поперечного сечения керметного анода Ni-YSZ после работы в условиях протекания постоянного тока

Кроме образования нанозёрен никеля на поверхности YSZ могут существовать дополнительные механизмы замедления деградации. Например, если деградация объясняется действием сил поверхностного натяжения никеля, частичное окисление никеля вблизи электрохимически активной границы при протекании тока может приводить к значительному снижению мобильности границ, а, следовательно, и скорости деградации.

Согласно результатам исследования точечного контакта Ni-YSZ при 1000°C [35], новые зёрна никеля на поверхности YSZ образуются только в условиях анодной поляризации. Их образование приводит к незначительному увеличению

эффективной площади контакта, вычисляемой по сопротивлению в высокочастотном пределе, и более чем двукратному уменьшению сопротивления контакта в течение 100 часов для поляризации 230 мВ. Катодная поляризация также приводит к уменьшению сопротивления, однако эффект слабее, а новых зёрен никеля не образуется. Более того, катодная поляризация приводит к обращению эффекта активации контакта анодной поляризацией [35] и, по всей видимости, рассасыванию образовавшихся нанозёрен никеля.

В симметричных ячейках электроды постоянно находятся в режиме открытой цепи. При этом эффекты активации и образования нанозёрен никеля на поверхности YSZ отсутствуют и естественную деградацию трёхфазной границы ничто не маскирует.

В ходе выполнения данной части работы ставились две основных задачи:

- 1) Изучить зависимость импеданса электрода от времени, аппроксимируя его выражениями, полученными с помощью разработанной модели и проследить за тем, какие параметры меняются со временем.
- 2) После кратковременных измерений охладить образец в восстановительной атмосфере, импрегнировать электроды никелем и провести сравнительный анализ изменения импеданса при помощи модели.

4.2 Результаты и обсуждение

4.2.1 Эволюция импеданса во времени

Первые образцы проявляли слишком быструю деградацию, в связи с чем была проведена работа по оптимизации состава и метода приготовления образцов, а также процесса сборки и подготовки к работе измерительной ячейки. На рисунке 30 изображены некоторые из годографов импеданса оптимизированной ячейки в пересчёте на 1 см^2 площади электродов, измеренных спустя разное время после их восстановления вместе с аппроксимирующими кривыми.

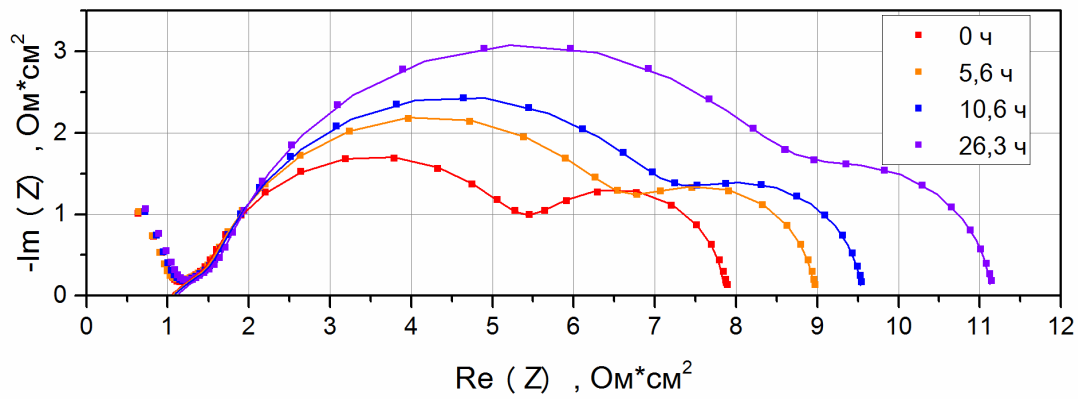


Рисунок 30 — Годографы импеданса образца симметричной ячейки Ni-YSZ|YSZ|Ni-YSZ спустя разное время после начала измерений. Точки отвечают экспериментальным данным, линии – аппроксимационным кривым

Как видно из рисунка 30, аппроксимация очень хорошо описывает экспериментальные данные. Согласно результатам расчётов на основе полученных параметров, характеристическая толщина электрода за время измерений находилась в интервале 25–30 мкм, то есть $h\sqrt{A} \approx 0,5$ и погрешность определения параметров невысока. Аппроксимация позволяет в явном виде выделить вклады твёрдого электролита, электрода и газовой фазы в сопротивление ячейки и проследить их эволюцию во времени, что и сделано на графике на рисунке 31.

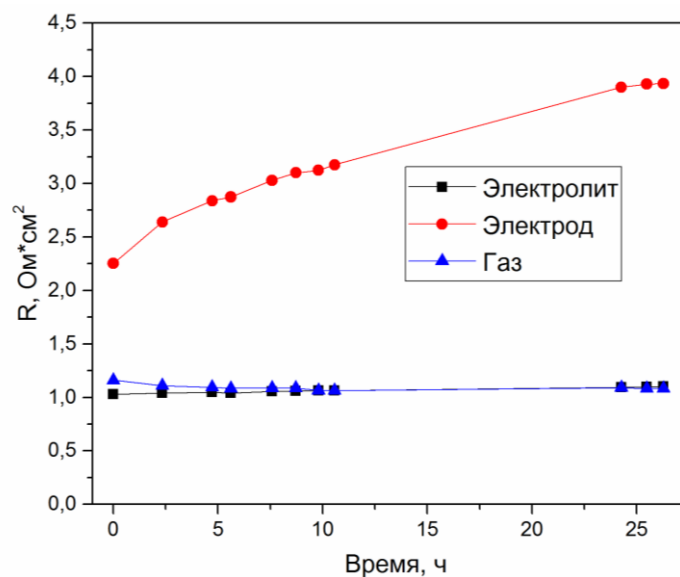


Рисунок 31 — Зависимость сопротивления различных составляющих в образце симметричной ячейки Ni-YSZ|YSZ|Ni-YSZ от времени

Из рисунка 31 следует, что увеличение сопротивления ячейки со временем почти полностью определяется деградацией пористого электрода. Для более подробного анализа рассмотрим эволюцию параметров аппроксимационных кривых во времени на рисунке 32. Как видно из рисунка, удельное сопротивление мембраны электролита медленно растёт со временем. Для новой мембраны это типичное явление, причём скорость роста сопротивления снижается в течение сотен часов [37]. Удельное сопротивление ионпроводящей фазы композитного электрода заметно растёт первые 10 часов, после чего относительная скорость деградации лишь ненамного превосходит скорость деградации проводимости ионного проводника мембраны электролита.

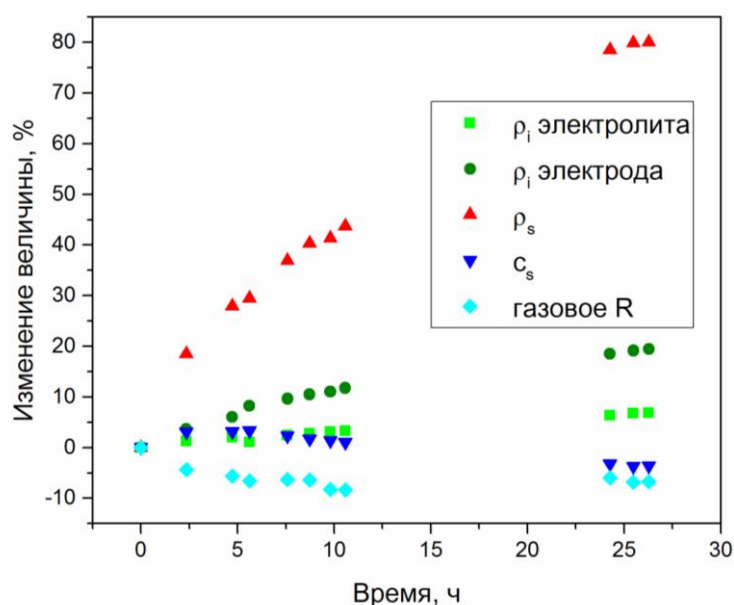


Рисунок 32 — Относительное изменение параметров аппроксимации импеданса образца симметричной ячейки Ni-YSZ|YSZ|Ni-YSZ от времени

Различие в скорости деградации в данном случае, скорее всего, связано с меньшим размером зерна и наличием развитой поверхности ионного проводника в композите, в отличие от материала мембраны. Газовое сопротивление незначительно снизилось в течение первых 5 часов, после чего практически не менялось: это может быть объяснено первоначальным спеканием контактного порошка никеля, затрудняющего сообщение поверхности электрода с открытым

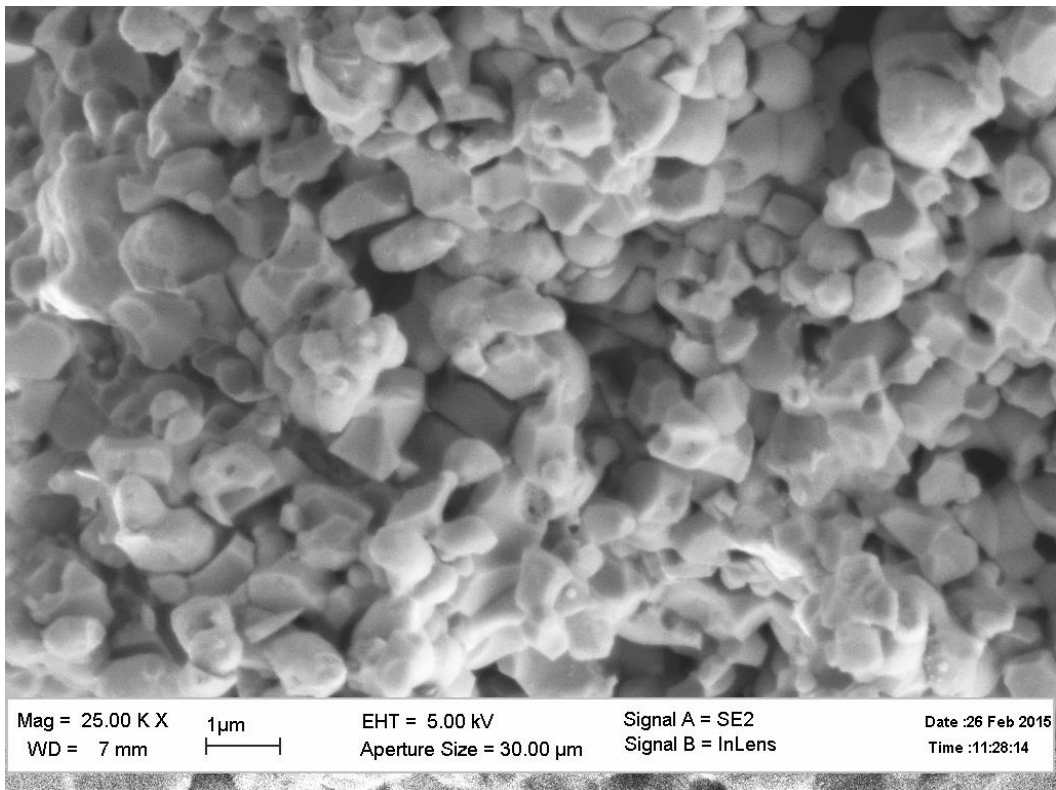


Рисунок 33 — СЭМ-изображение поперечного сечения электрода Ni-YSZ, охлаждённого вскоре после восстановления

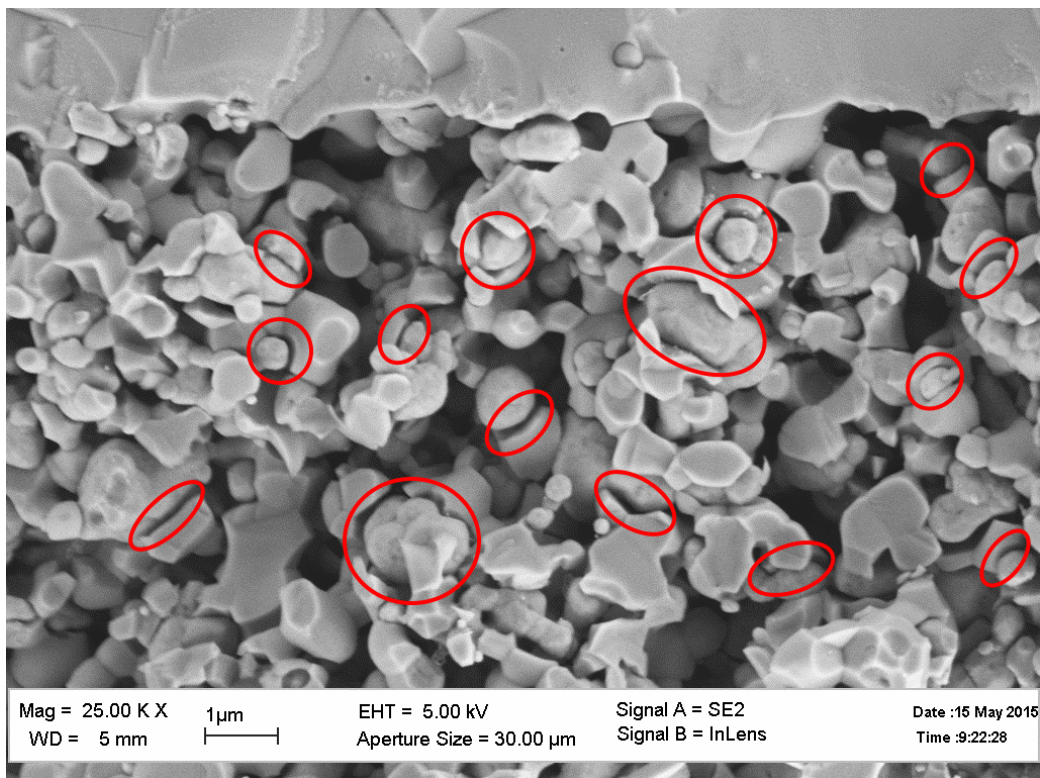


Рисунок 34 — СЭМ-изображение поперечного сечения электрода Ni-YSZ, выдержанного в восстановительных условиях более трёх суток. Красным отмечены контрастные границы никеля с YSZ

газовым объёмом. Самый значительный рост демонстрирует сопротивление реакции, изменившееся за время измерения на 80%.

Сравним СЭМ-изображения поперечного сечения двух электродов, один из которых был охлаждён вскоре после восстановления, а на другом проводились измерения в течение не менее трёх суток. Они приведены на рисунках 33 и 34. Наличие большого количества контрастных широких границ между зёрнами YSZ и зёрнами никеля на рисунке 34 позволяют предположить изменение со временем угла смачивания YSZ никелем. На рисунке 33 такие границы также присутствуют, однако их относительно немного, в отличие от слабоконтрастных границ с хорошим контактом. Отметим, что в данном случае визуальная оценка СЭМ-изображений носит субъективный характер, не является строгим доказательством сделанного предположения и приведена для иллюстрации. Согласно предположению, никель со временем уменьшил площадь контакта с YSZ, что привело и к уменьшению длины трёхфазных границ. В ходе этого процесса вследствие большей кривизны поверхности быстрее всего должны менять форму самые мелкие частицы никеля, а контакт таких частиц с зёрнами YSZ даёт большой вклад в общую длину трёхфазных границ и небольшой вклад в общую площадь контакта Ni-YSZ. Поэтому картина на рисунке 32, при которой сопротивление реакции быстро растёт, а тем временем ёмкость реакции медленно убывает, полностью объясняется предложенным механизмом деградации, как, впрочем, и механизмом агломерации.

4.2.2 Изменение параметров после импрегнации электрода никелем

Для анализа влияния импрегнации на электродные свойства керметного анода использовался отдельный образец. После кратковременных измерений в течение 3 часов он был охлаждён в восстановительной атмосфере и подвергнут импрегнации. Поскольку данную процедуру невозможно провести без извлечения образца из измерительной ячейки, после импрегнации в результате повторной сборки меняется конфигурация токосъёма, что может приводить к незначительному изменению рабочей эффективной площади электродов и к

изменению низкочастотного газового сопротивления в любую сторону. Весовой контроль показал, что доза составила $0,3 \text{ мг/см}^3$, что соответствует увеличению массы металлического никеля в аноде на 6% и уменьшению расчётной пористости на 9% с 0,247 до 0,226. СЭМ-изображение электрода после импрегнации, приведённое на рисунке 35, показывает, что в результате на пористой поверхности электрода образовались субмикронные зёрна никеля.

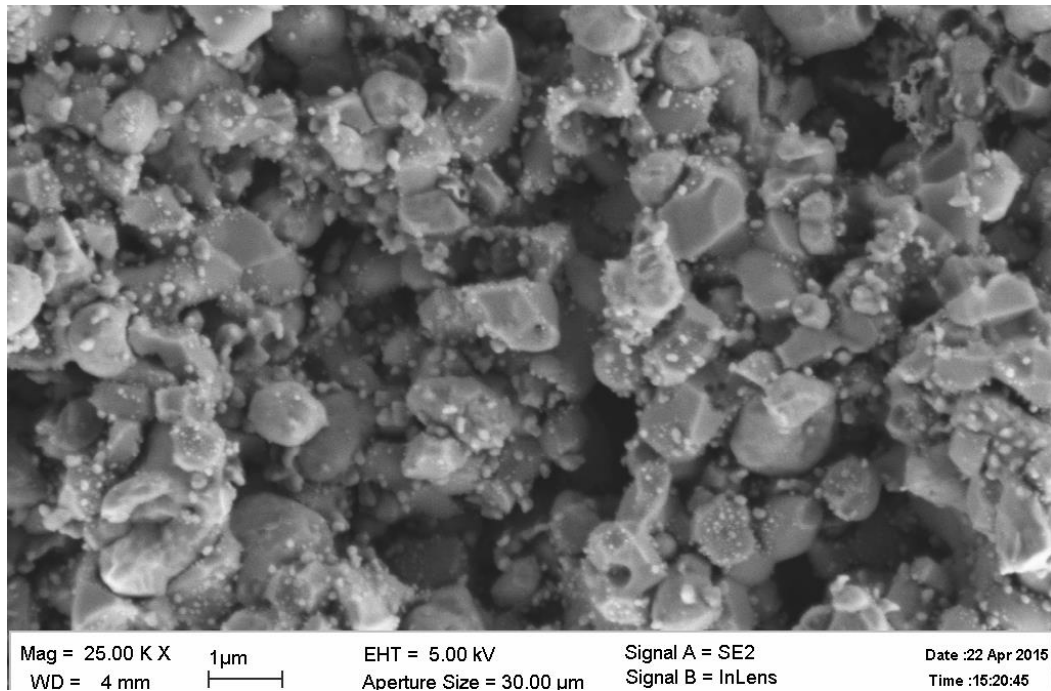


Рисунок 35 — СЭМ-изображение поперечного сечения анода электрода Ni-YSZ после импрегнации никелем

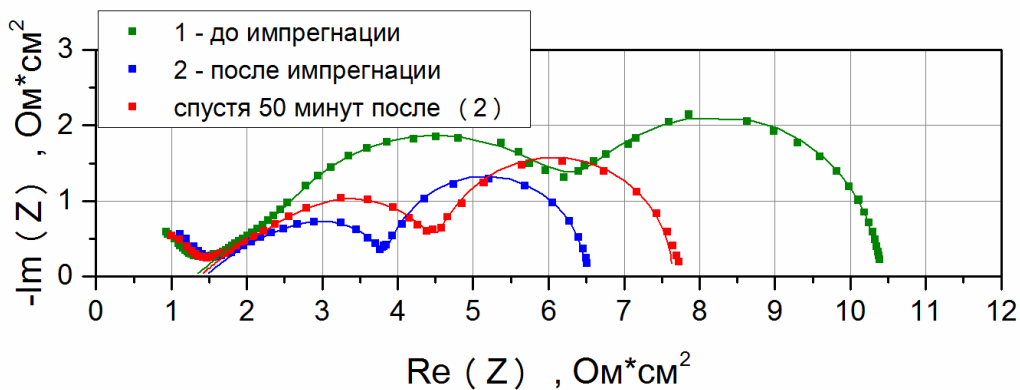


Рисунок 36 — Годографы импеданса образца симметричной ячейки Ni-YSZ|YSZ|Ni-YSZ до и после импрегнации никелем. Точки отвечают экспериментальным данным, линии – аппроксимационным кривым

Их размер в среднем больше размера зёрен, образующихся в керметном аноде под действием анодного тока (рисунок 29), однако всё равно позволяет ожидать заметного уменьшения удельного сопротивления реакции электрода. В то же время пористость и, соответственно, газовое сопротивление пористого анода, которым мы пренебрегаем, изменились незначительно и наши допущения должны оставаться верными. Результаты измерения спектров импеданса подтверждают эти ожидания. Даже при беглом взгляде на спектры импеданса на рисунке 36 видно, что в результате импрегнации сопротивление образца резко упало, причём среднечастотная часть, отвечающая реакции в пористом электроде, сократилась более чем в два раза. Разложение на составляющие, выполненное на рисунке 37, подтверждает эти выводы.

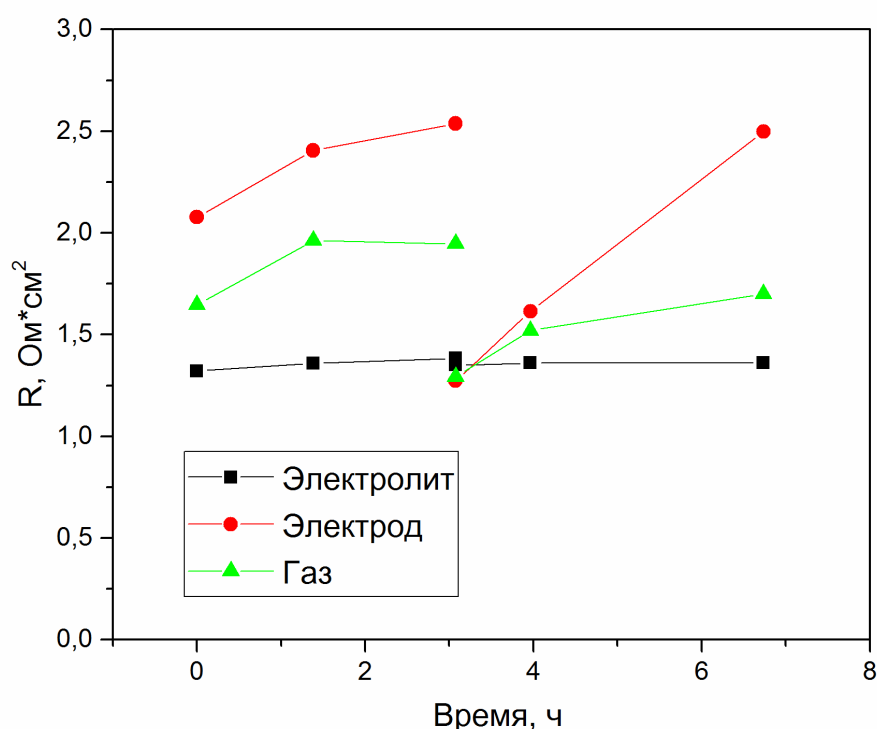


Рисунок 37 — Зависимость сопротивления различных составляющих в образце симметричной ячейки Ni-YSZ|YSZ|Ni-YSZ от времени. Разрыв линий соответствует проведённой импрегнации

Как видим, сопротивление мембраны электролита уменьшилось после импрегнации на 3%, что говорит о небольшом увеличении эффективной рабочей площади электродов в результате повторной сборки измерительной ячейки. Такое

изменение допустимо, а его небольшая величина позволяет говорить о том, что наблюдаемый эффект уменьшения сопротивления реакции не связан с фактором площади, а полностью обусловлен изменениями свойств электрода.

Эффект импрегнации оказался недолговечен и почти сошёл на нет всего за 4 часа. Такое поведение вполне понятно: каким бы ни был истинный механизм деградации, он работает тем быстрее, чем меньший масштаб имеет микроструктура электрода. Субмикронные зёрна никеля значительно повысили активность электрода, но именно их вклад снижается с максимальной скоростью. Бросается в глаза также падение газового сопротивления. Как говорилось выше, оно не несёт важной информации, поскольку отражает новую конфигурацию токосъёма после повторной сборки измерительной ячейки.

Проследим за изменением параметров электрода, полученных в результате аппроксимации, на рисунке 38.

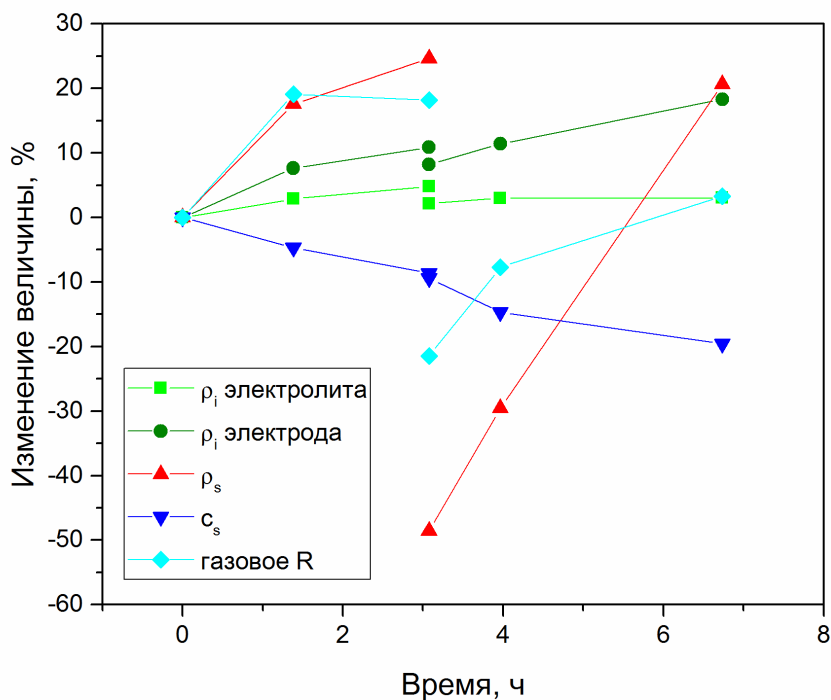


Рисунок 38 — Относительное изменение параметров аппроксимации импеданса образца симметричной ячейки Ni-YSZ|YSZ|Ni-YSZ от времени и в результате импрегнации никелем

Отметим, что на данном образце характеристическая толщина менялась в диапазоне 16-17 мкм и снизилась после импрегнации до 11 мкм, так что $h\sqrt{A} \approx 1$, и мы работаем с электродом оптимальной для аппроксимации толщины. Как и в предыдущем случае, ионное сопротивление композита растёт немного быстрее сопротивления мембраны твёрдого электролита, уменьшение после импрегнации согласуется с предположением об увеличении эффективной рабочей площади электродов. На ёмкость реакции импрегнация не оказала заметного эффекта, поскольку площадь контакта электронного и ионного проводников увеличилась незначительно. Наибольшему изменению подверглось сопротивление реакции, в полном соответствии с ожиданиями.

4.3 Выводы

1) Аппроксимация экспериментальных спектров импеданса симметричных ячеек Ni-YSZ|YSZ|Ni-YSZ показала, что разработанная модель пористого электрода хорошо описывает импеданс керметного Ni-YSZ электрода.

2) Аппроксимация экспериментальных данных позволила извлечь из спектров импеданса материальные параметры электрода: удельное ионное сопротивление, удельные объёмные сопротивление и ёмкость электрохимической реакции.

3) Анализ изменения параметров электрода, получаемых из аппроксимации, с течением времени показал, что рост сопротивления электрода обусловлен ростом удельного сопротивления реакции, что находится в согласии с наблюдаемыми микроструктурными изменениями в материале электрода.

4) Анализ изменения параметров электрода, получаемых из аппроксимации, в результате импрегнации никелемс дозой $0,3 \text{ мг/см}^3$ приводит к первоначальному уменьшению сопротивления реакции более, чем в два раза, и к последующему ускорению его роста со временем, что вызвано возникновением в результате импрегнации в порах электрода наноразмерных зёрен никеля.

5 ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ АНИОНОВ КИСЛОРОДА В СЛОЖНЫХ ОКСИДАХ

5.1 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$

Вещества семейства LSM со структурой перовскита являются классической основой катодных материалов ТОТЭ. Они достаточно хорошо исследованы, в том числе методом IEDP [38]. К достоинствам LSM относятся: высокая стабильность в условиях работы катода и коэффициент теплового расширения, близкий к таковому в YSZ. Основная цель, которая преследовалась при изучении данных материалов, состояла в воспроизведении результатов, полученных ведущими научными группами. Требовалось убедиться в том, что метод удалось воспроизвести правильно, а параметры материалов, изготавливаемых в лаборатории, соответствуют стандартным. Дополнительной целью являлась проверка возможной резкой зависимости параметров диффузии в LSM от доли замещения лантана стронцием.

В связи с низкими значениями коэффициента диффузии для исследования профилей применялся метод, связанный с ионным травлением. Некоторые из профилей вместе с аппроксимирующими кривыми приведены на рисунке 39.

Как видно из рисунка 39, экспериментальные профили диффузии не описываются выражением (16): во всех случаях присутствует медленно спадающий «хвост» кривой. Эти результаты полностью согласуются с литературными данными [38] и объясняются наличием дополнительного быстрого канала диффузии по границам зёрен поликристаллического образца. В подтверждение этой теории служат карты распределения сигналов вторичных ионов O^{18}O^- в приповерхностных слоях образцов, одна из которых изображена на рисунке 40.

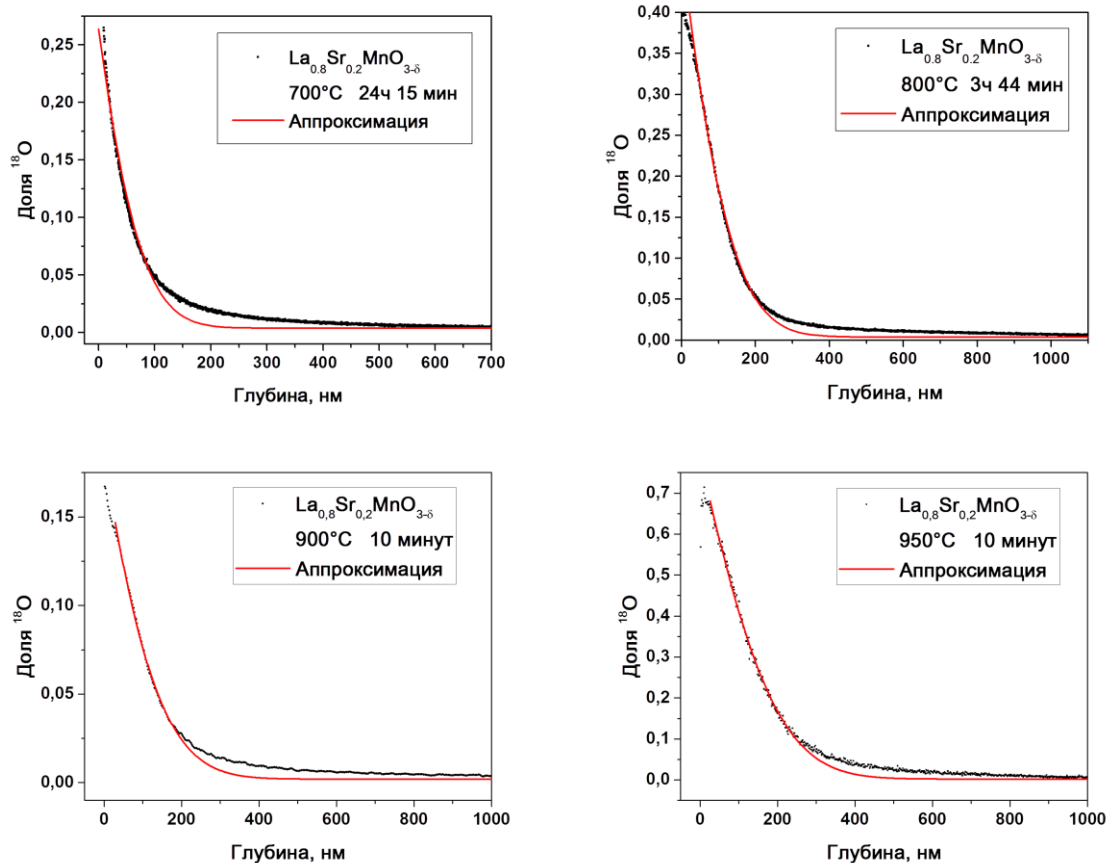


Рисунок 39 — Профили диффузии кислорода в $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ вместе с аппроксимирующими кривыми. На графиках указаны температура и время изотопного обмена

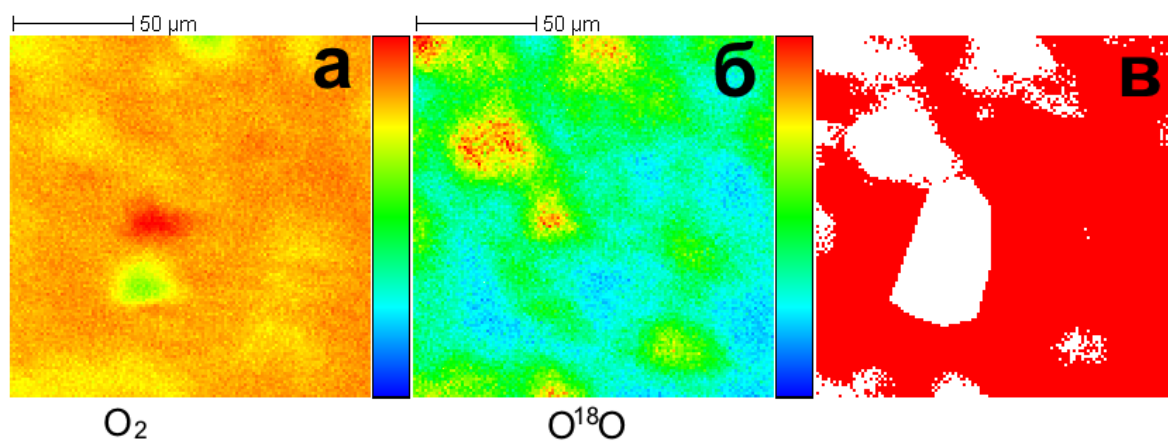


Рисунок 40 — Карты распределения изотопов кислорода (а, б) в анализируемой области и маска, по которой данные учитывались при построении профиля (в): красные точки учитываются, белые пропускаются

Хорошо видно наличие протяжённых участков с повышенным содержанием меченого кислорода и особенно яркие круглые области. По всей видимости, они связаны с границами между двумя и тремя зёрнами, соответственно. Для уменьшения влияния зернограничной диффузии участки с повышенным содержанием ^{18}O исключались при построении профилей. Это не позволяло совсем избавиться от «хвостов», но уменьшало их амплитуду.

Ещё одним объяснением может служить быстрая химическая диффузия в LSM, о которой упоминалось в Главе 1. Во время смены атмосферы в пробирке с образцом создаются неравновесные условия, порождающие химическую диффузию. Это время мало по сравнению со временем эксперимента — их отношение составляет минимум 60 — однако термодинамический фактор может значительно превосходить эту величину. В работе [26] он оценивается в 10^3 – 10^4 ; в таком случае диффузия вследствие градиента концентрации должна затрагивать большую глубину образца, что вполне объясняет протяжённые хвосты и завышенный фоновый уровень ^{18}O . Более того, можно было бы ожидать полной маскировки самодиффузии химической диффузией, чего, по всей видимости, не происходит, так как в экспериментах наблюдалась ожидаемая зависимость глубины основного фронта диффузии от времени изотопного обмена и хорошая повторяемость. В случае наблюдения картины химической диффузии глубина зависит в первую очередь от скорости смены атмосферы и, тем самым от человеческого случайного фактора. По всей видимости, дело в малой амплитуде эффекта. Откачка форвакуумным насосом способна изменить равновесную концентрацию кислорода в материале не более, чем на единицы процентов. При напуске ^{18}O он занимает освободившиеся места, что приводит к увеличению его доли на те же самые проценты, хотя и на большой глубине. В ходе же равновесного изотопного обмена доля ^{18}O на поверхности составляет от 15%, тем самым в диффузионном профиле самодиффузия изотопного обмена проявляется с большей амплитудой, что позволяет легко увидеть её на фоне химической диффузии.

Рисунок 41 содержит сравнительные зависимости коэффициента диффузии и константы поверхностного обмена от температуры в координатах Аррениуса. Наблюдается хорошее согласие с литературными данными по коэффициенту диффузии. Константы обмена при 700°C и 800°C получились ниже — это объясняется тем, что в статье [38] изотопный обмен проходил под давлением кислорода, равным 1 атм, тогда как в настоящей работе давление было равно парциальному давлению кислорода в атмосфере (0,2 атм).

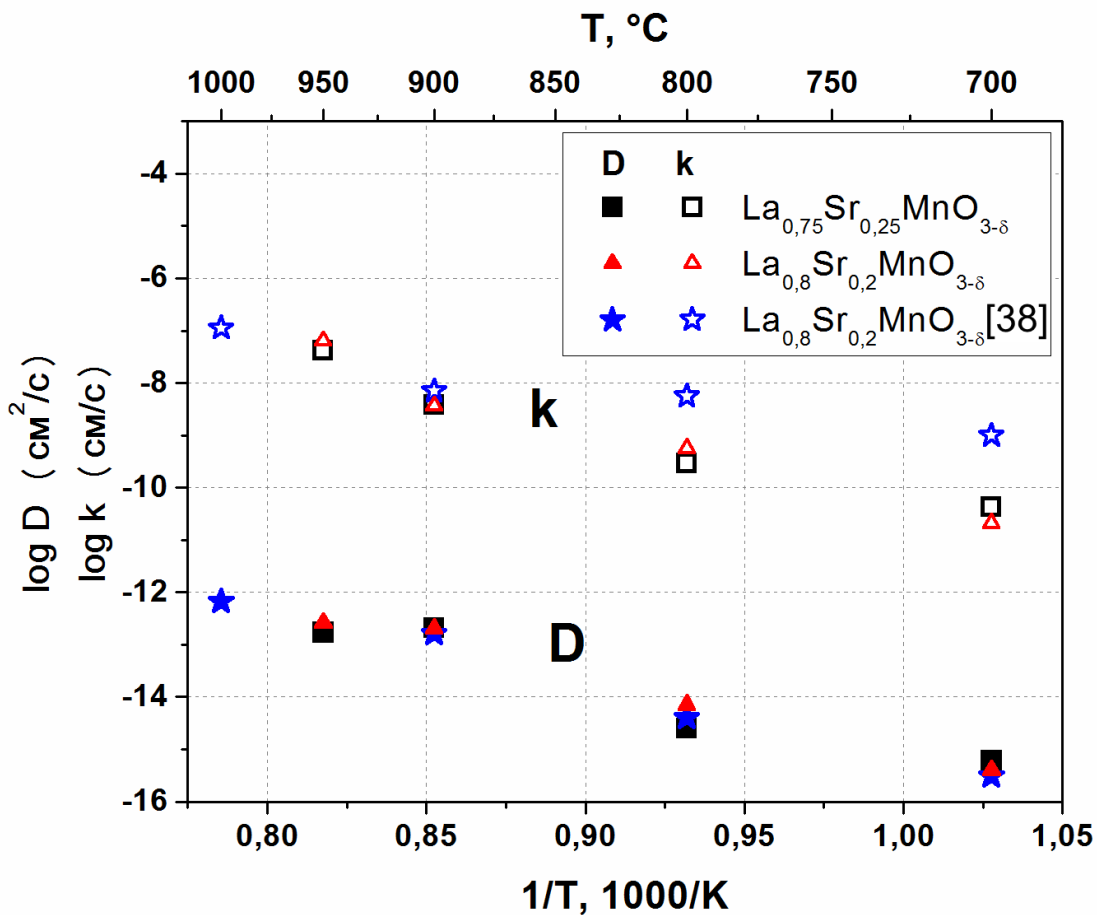


Рисунок 41 — Сравнительные зависимости коэффициента диффузии и константы поверхностного обмена в $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ от температуры

В целом наблюдается хорошее согласие с литературными данными. Точки, соответствующие 950°C были измерены первыми и немного выпадают из общего тренда. После анализа возможных причин мы пришли к выводу, что это связано с неправильной калибровкой глубины. Ионной пушкой, с помощью которой

осуществляется ионное травление, требуется время около часа, чтобы ионный ток стабилизировался. На начальном этапе он может быть завышен, что приводит к ускоренному травлению и к недооценке глубины начального, наиболее важного, участка профиля. Особенно сильно эффект заметен при травлении на большую глубину, при которой средняя скорость травления, по которой осуществляется калибровка, близка к равновесной. Именно профили обмена при 950°C были промерены вплоть до 5 мкм, гораздо глубже всех остальных.

5.2 $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$

Как было упомянуто в Главе 1, катодные материалы на основе LSM обладают существенным недостатком, а именно низкой кислород-ионной проводимостью, ограничивающей максимальную толщину зоны реакции в пористых электродах LSM [39]. В результате область эффективного применения LSM ограничивается температурами выше 850°C, что вступает в противоречие с тенденцией на понижение рабочих температур ТОТЭ. Поэтому большие усилия направлены на поиск альтернативных катодных материалов с лучшими электрохимическими характеристиками. Одним из удачных примеров служит семейство кобальтитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, демонстрирующее очень высокие проводимости по электронам и ионам кислорода одновременно [12, 40]. Платой за высокие проводимости в этом случае является очень высокий коэффициент температурного расширения (КТР) кобальтитов ($>20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), несовместимый с КТР твёрдых электролитов, и химическое взаимодействие с YSZ с образованием цирконатов лантана и стронция [41]. КТР можно уменьшить, заместив часть кобальта железом и пожертвовав проводимостью, однако он всё равно остаётся достаточно высоким [42, 43]. В настоящее время порошки $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) коммерчески доступны, что говорит о востребованности данного материала. Попытки уменьшить КТР аналогичным образом с помощью частичной замены кобальта железом в

системе с перовскитоподобной структурой $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10.5}$ [44] не привели к желаемому: КТР оставался порядка $20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в верхнем диапазоне температур из-за химического расширения вследствие потери кислорода [45]. Для уменьшения химического расширения можно заменять кобальт не железом, а более стабильным марганцем, что и приводит к созданию $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ [46]. К сожалению, КТР в верхнем диапазоне температур остаётся около $20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, проводимость материала находится на уровне LSM, наблюдается химическое взаимодействие с YSZ. По набору характеристик он во многом похож на LSCF, поэтому окончательный вывод о нём можно сделать только с учётом данных по ионной проводимости, или, что почти то же самое, диффузии меченых атомов.

$\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ действительно оказалась свойственна относительно быстрая диффузия: после того, как первые результаты профилирования ионным травлением показали почти постоянный изотопный состав по глубине, выбор был сделан в пользу картирования поперечного сечения. На рисунке 42 показаны два профиля диффузии, вычисленные на основе таких карт.

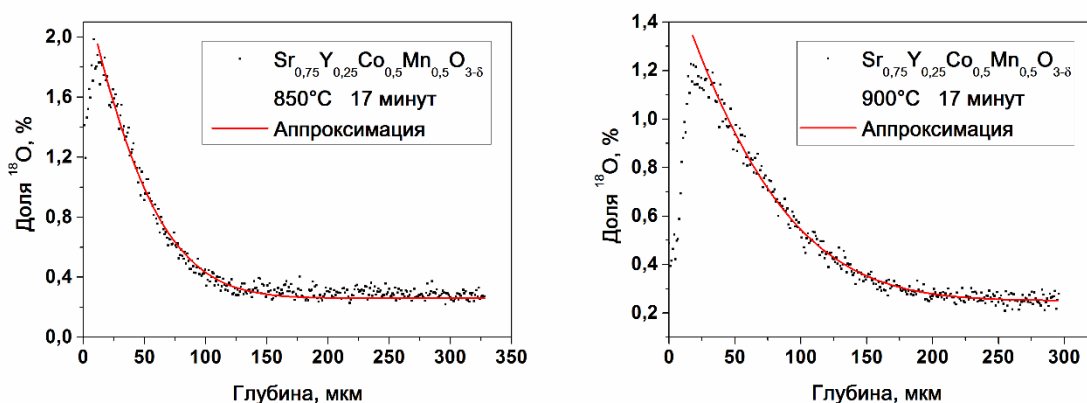


Рисунок 42 — Профили диффузии кислорода в $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ вместе с аппроксимирующими кривыми. На графиках указаны температура и время изотопного обмена

Из-за того, что максимальная доля меченых атомов на поверхности около 2% (около 20–70% в LSM при сопоставимых условиях), отношение сигнал/шум невелико и профили выглядят более шумными. Однако большое количество точек позволяет с достаточной точностью аппроксимировать зависимости. Обратим внимание на то, что в глубине образцов сохраняется природная доля ^{18}O , а «хвосты» отсутствуют, что говорит о незначительном вкладе границ и химической диффузии. Зависимость диффузионных параметров в сравнении с литературными данными по LSCF изображена на рисунке 43. Как видим, коэффициенты диффузии оказались близки, причём в $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ в исследованном интервале температур он даже немного выше. Однако константа поверхностного обмена уступает таковой в LSCF примерно на полтора порядка, что однозначно говорит в пользу LSCF при температурах от 650°C .

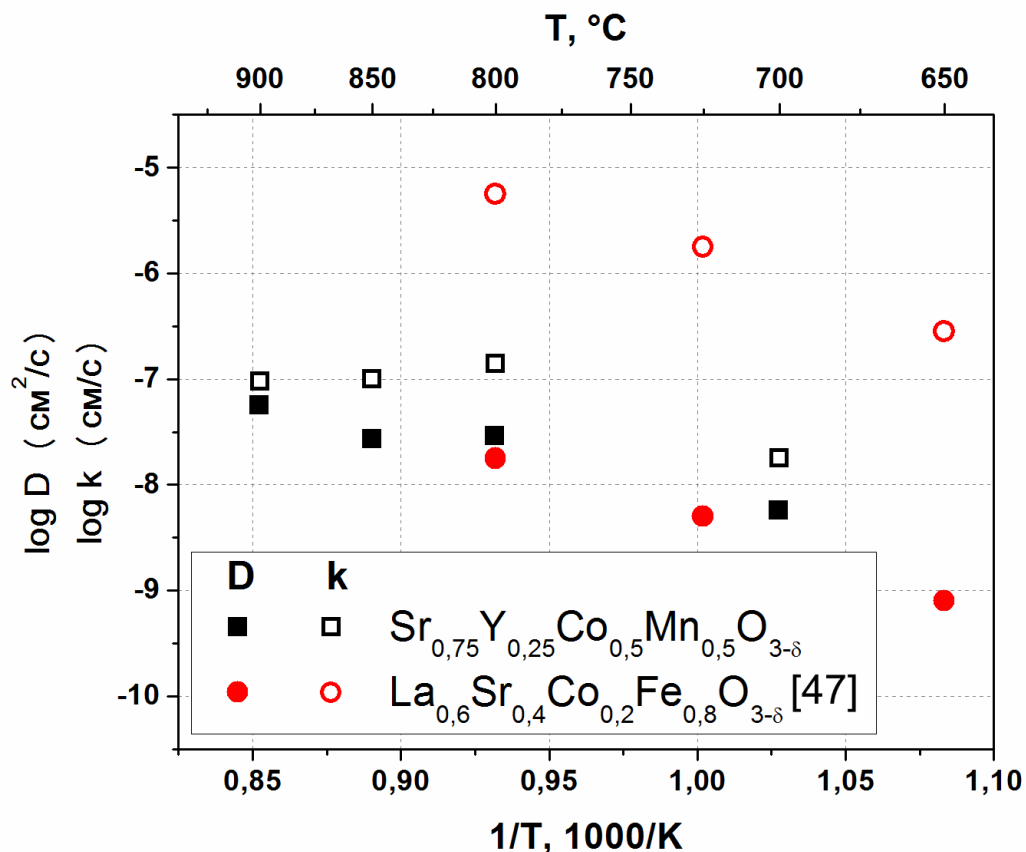


Рисунок 43 — Зависимость коэффициента диффузии и константы поверхностного обмена в $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ от температуры в сравнении с $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$

Из графика видно, что энергия активации как для коэффициента диффузии, так и для константы поверхностного обмена, по всей видимости, меньше в $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, что означает вероятное сокращение разрыва при температурах около 500°C и ниже, где новый материал может составить конкуренцию LSCF.

5.3 Pr_2CuO_4 и $\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_4$

В последнее время возрос интерес к медь-содержащим сложным оксидам в качестве катодных материалов. Он обусловлен идеей, что введение 3d-металлов, таких как железо, кобальт, никель или медь, способно увеличить высокотемпературную ионную проводимость материала по сравнению с LSM и обеспечить таким образом лучшие катодные свойства [48]. Действительно, представитель семейства слоистых купратов R_2CuO_4 ($\text{R} = \text{La-Gd}$), а именно La_2CuO_4 , сочетает высокие коэффициент диффузии, константу поверхностного обмена ($\sim 1 \times 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ и $\sim 1 \times 10^{-6} \text{ см}/\text{с}$ при 700°C , соответственно [49]) с невысоким КТР ($12,3 \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$). Моделирование структуры позволяет предположить активное участие тетраэдрических пустот в слоях лантана в транспорте кислорода [50].

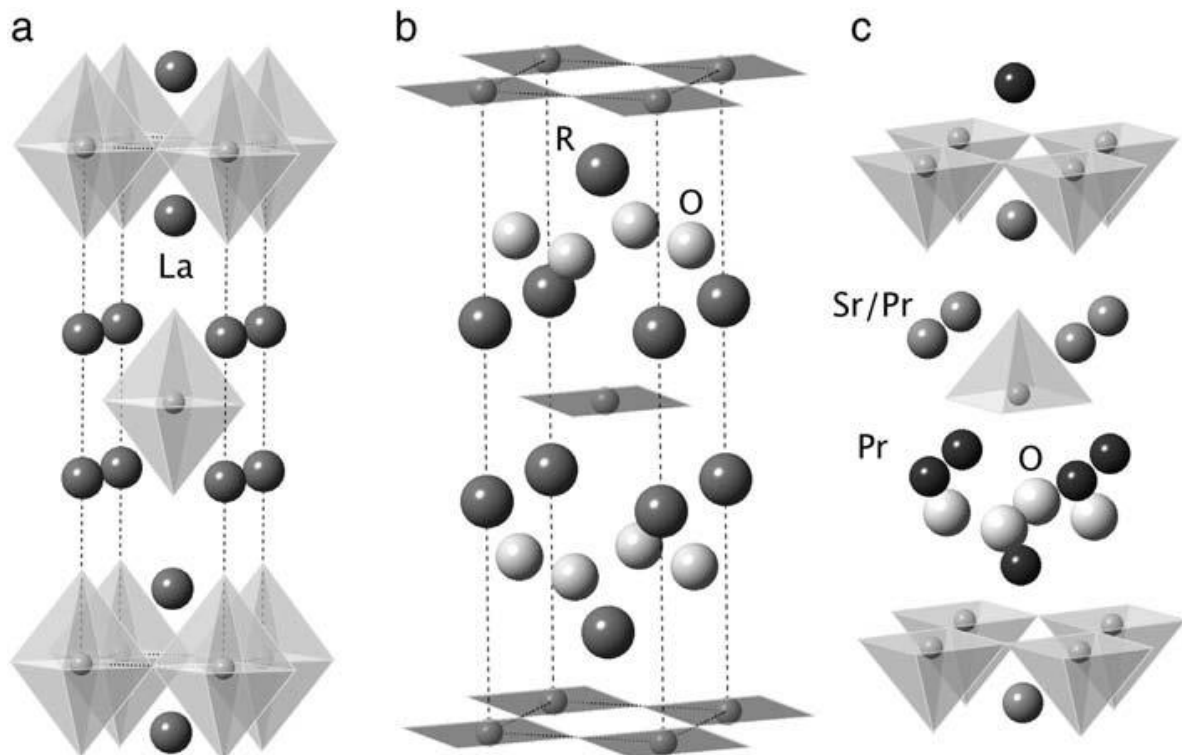


Рисунок 44 — Сравнение структур T-(a), T'-(b) и T*-фаз (c) [53]

Его недостатком является низкая электронная проводимость, составляющая 15 См/см при 1000°C и почти не зависящая от температуры [49, 51]: она недостаточна для эффективного использования состава в качестве основы электродов ТОТЭ. Данный состав единственный в ряду имеет так называемую Т-фазу, тогда как остальные, с катионами меньшего радиуса, имеют фазу Т'. Структура обеих фаз приведена на рисунке 44. Т-фазу можно рассматривать, как чередование слоёв LaCuO_3 , расположение атомов в которых соответствует структуре перовскита, и слоёв LaO с расположением атомов, соответствующим структуре каменной соли. Такие слои будем для краткости называть слоями перовскитного типа и слоями типа каменной соли. В свою очередь, Т'-фаза может быть представлена как чередование слоёв перовскитного типа и флюоритного типа. В Т'-фазе в транспорте кислорода могут участвовать октаэдрические пустоты [52].

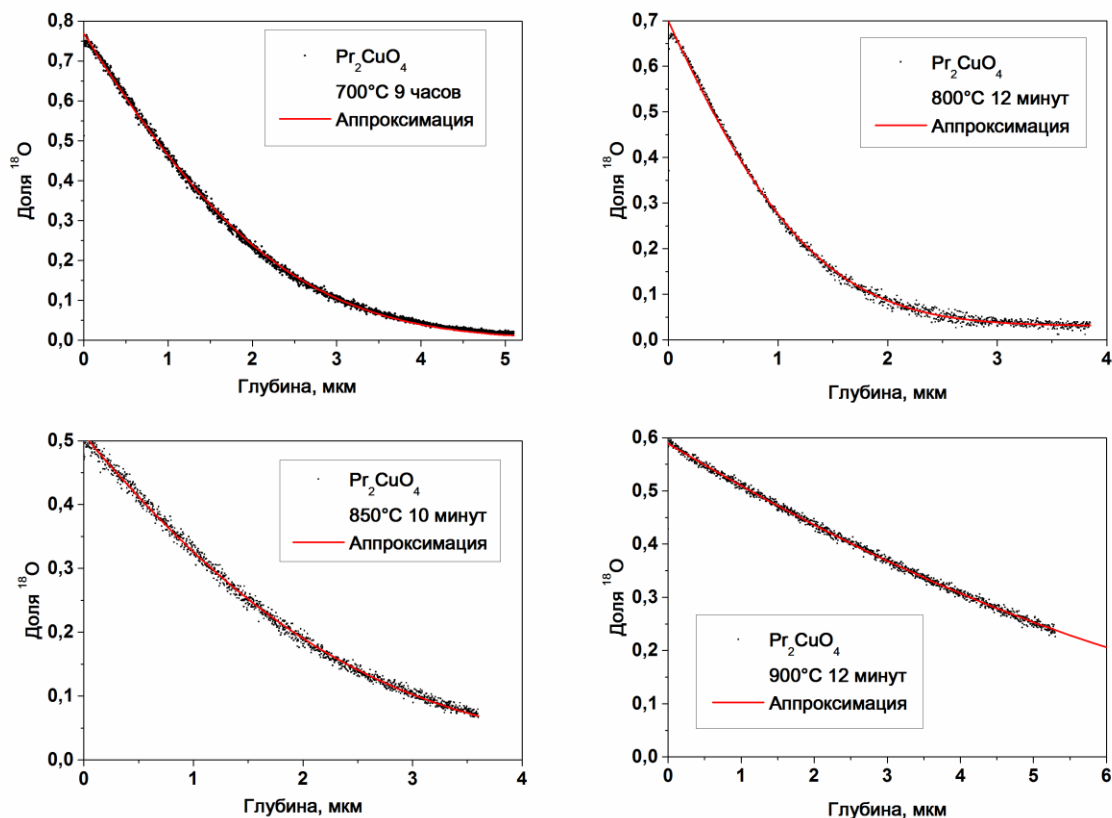


Рисунок 45 — Профили диффузии кислорода в Pr_2CuO_4 вместе с аппроксимирующими кривыми. На графиках указаны температура и время изотопного обмена

Согласно результатам исследования КТР по различным кристаллографическим направлениям состав Pr_2CuO_4 выделяется среди других T' -фаз усиленным взаимодействием катиона редкоземельного металла с кислородом из плоскостей меди [54], что заставляет задуматься о возможных выделяющихся диффузионных свойствах и делает его интересным объектом исследования. Немаловажными являются лучшие показатели КТР и проводимости по сравнению с La_2CuO_4 ($11,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $>100 \text{ См/см}$ при 800°C) [54].

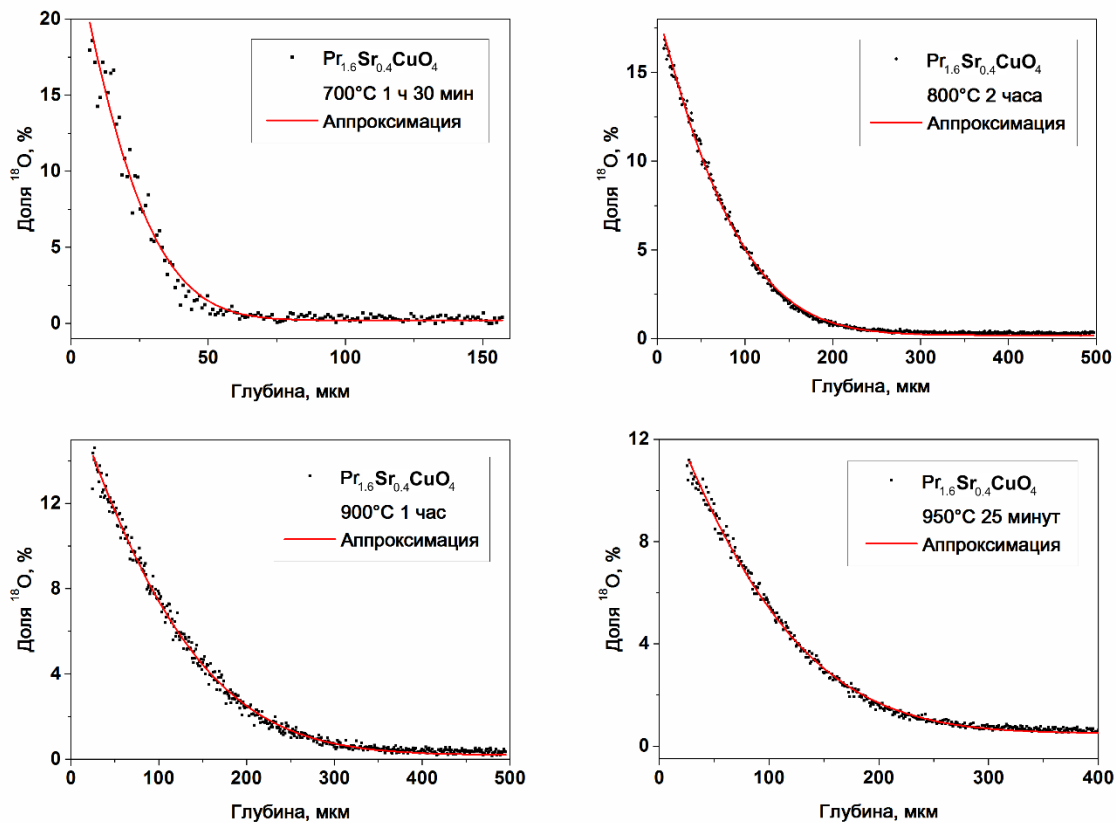


Рисунок 46 — Профили диффузии кислорода в $\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_4$ вместе с аппроксимирующими кривыми. На графиках указаны температура и время изотопного обмена

Семейство $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ примечательно тем, что при увеличении x от 0 к 1 стабильная фаза меняется с T' на T , проходя через промежуточную, названную T^* [55], также изображённую на рисунке 44. В ней наблюдается упорядочение атомов в элементарной ячейке, приводящее к потере плоскости симметрии, при котором половина ячейки, содержащая только катионы Pr с меньшим радиусом, повторяет структуру T' -фазы, а другая половина с повышенной долей катионов Sr

с большим радиусом — Т-фазы. Такая структура позволяет ожидать высоких подвижностей кислорода благодаря наличию слоёв типа каменной соли по аналогии с La_2CuO_4 и при этом лучшей проводимости и меньших КТР по сравнению с последним благодаря слоям флюоритного типа. Состав $\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_4$ расположен в середине интервала стабильности Т*-фазы.

Как показал эксперимент, фаза Т* действительно демонстрирует значительно более быструю диффузию кислорода, нежели Т'. Два вида образцов исследовались разными методами: в случае Pr_2CuO_4 ионное травление, картирование поперечного сечения в случае $\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_4$. Как видно из профилей, диффузия по границам зёрен не вносит заметного вклада в транспорт кислорода для обеих фаз. Коэффициент диффузии в $\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_4$ выше примерно на порядок при 900°C , а за счёт меньшей энергии активации при меньших температурах разница возрастает.

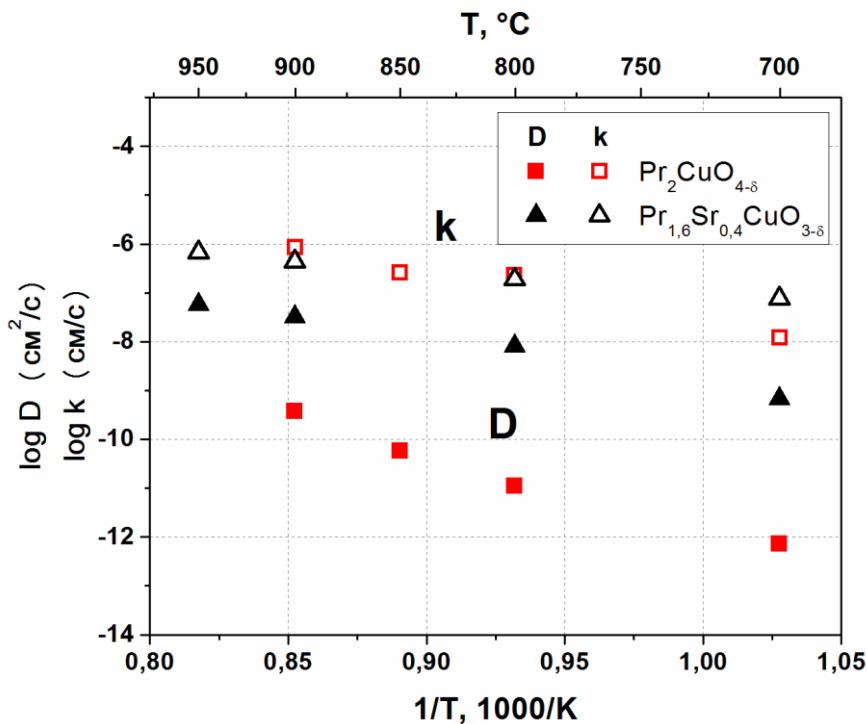


Рисунок 47 — Зависимость коэффициента диффузии и константы поверхностного обмена в Pr_2CuO_4 и $\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_4$ от температуры

По своим диффузионным характеристикам $\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_4$ занимает промежуточное положение между $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ и LSCF. Учитывая достаточную полную проводимость (около 40 См/см при 800°C) это делает его перспективным альтернативным кандидатом для замены LSM в катодах ТОТЭ.

5.4 $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.65}$

Исследование состава $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.65}$ со структурой перовскита находится в логике поиска новых материалов, пригодных к использованию в качестве твёрдых электролитов, заменяющих классический YSZ. В последнее время наблюдается твёрдая тенденция к уменьшению рабочих температур ТОТЭ, которая в том числе тормозится недостаточной ионной проводимостью YSZ при средних температурах [56]. Известно, что допированный по А и В позициям оксид LaGaO_3 демонстрирует высокие значения проводимости при ионном числе переноса, близком к единице. Наибольшие успехи в данном направлении были достигнуты с созданием $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.87}\text{Mg}_{0.17}\text{O}_{2.815}$ (LSGM) [57], в несколько раз превосходящего YSZ по проводимости. С другой стороны, $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ со структурой браунмиллерита демонстрирует фазовый переход к разупорядоченному перовскиту при температуре 925 °С с сильным ростом проводимости [58]. Перовскитная фаза может быть стабилизирована вплоть до комнатной температуры допированием по А-позиции, в результате чего получают стабильные составы с высокими значениями ионной проводимости [59]. Аналогичное поведение наблюдается в $\text{Sr}_2\text{GaInO}_5$: допирование стронция лантаном в случае $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.65}$ приводит к образованию перовскитной фазы с потенциально высокой ионной проводимостью, которая ранее не изучалась [60]. Материал хорошо спекается и легко обрабатывается, что способствовало изготовлению качественных образцов с хорошо отполированной поверхностью и отразилось соответствующим образом на полученных данных. Профили диффузии, полученные картированием поперечного сечения, изображены на рисунке 48. Их обработка не принесла сюрпризов: кривые хорошо

аппроксимируются, имеется небольшой «хвост», обусловленный, вероятно, зернограничной диффузией.

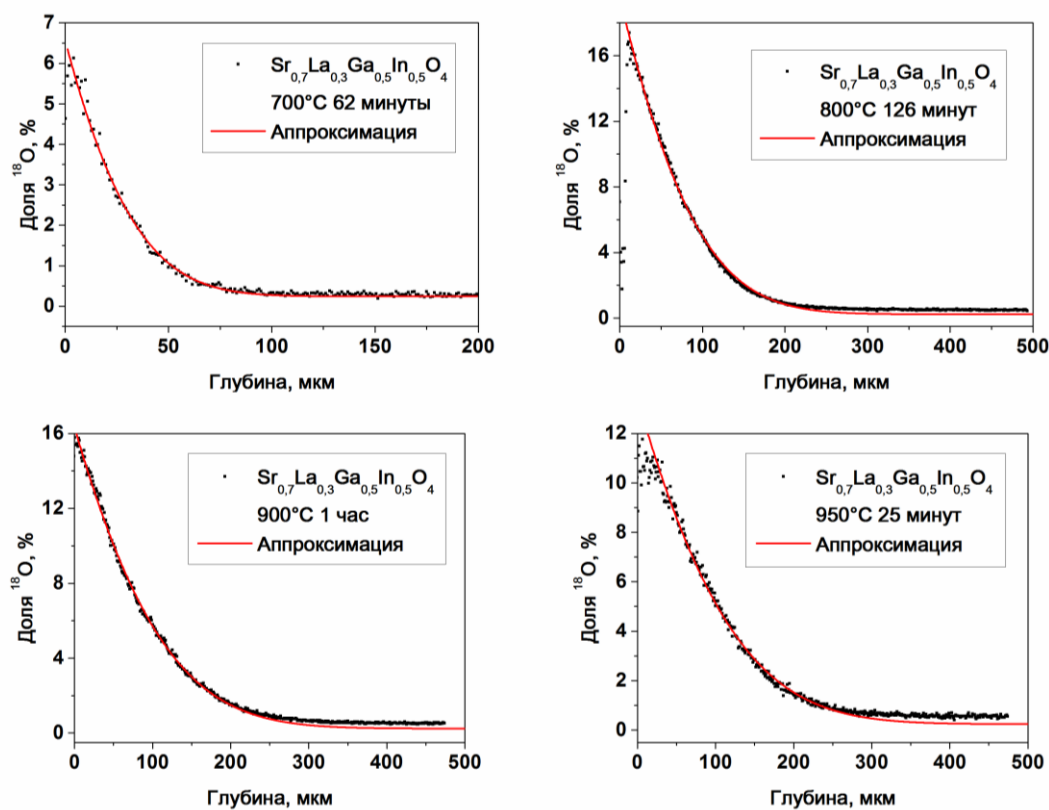


Рисунок 48 — Профили диффузии кислорода в $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.65}$ вместе с аппроксимирующими кривыми. На графиках указаны температура и время изотопного обмена

К сожалению, вопреки ожиданиям, подвижность кислорода в данном материале значительно уступает подвижности в YSZ и тем более в LSGM. Особенно заметна разница в области средних температур благодаря большей энергии активации в $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.65}$. По всей видимости, этот результат ставит точку в вопросе использования $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.65}$ в качестве твёрдого электролита.

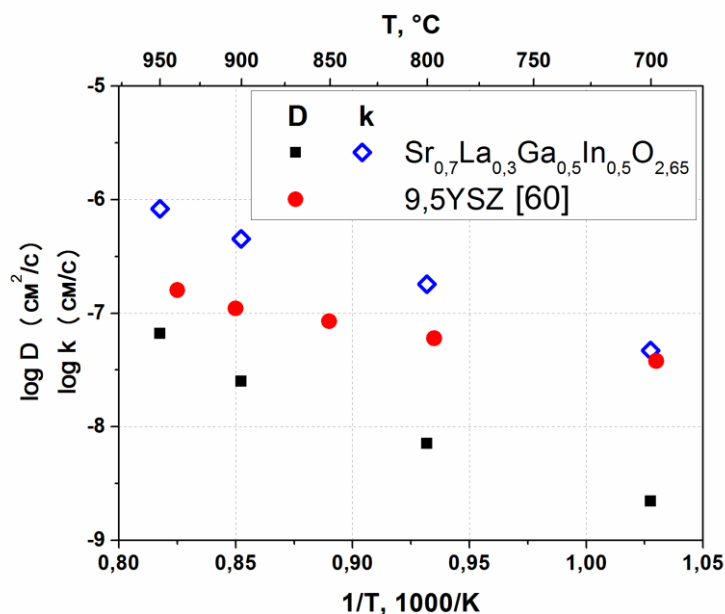


Рисунок 49 — Зависимость коэффициента диффузии и константы поверхностного обмена в $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.65}$ от температуры

5.5 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$

Как было отмечено в Главе 4, керметные аноды Ni-YSZ на сегодняшний день почти не имеют альтернативы и несмотря на активную работу в этом направлении коммерческих проектов ТОТЭ с анодами какого-либо другого типа пока не встречается. Это объясняется очень высокой эффективностью Ni-YSZ во всех рабочих интервалах температур и отличными механическими свойствами при невысокой цене. Однако они не лишены недостатков, к которым относят морфологическую нестабильность в условиях протекания ионных токов, механические повреждения при редокс-циклировании, уязвимость к отравлению серой и каталитическое осаждение графита из угарного газа, используемого в качестве топлива, при невысоких парциальных давлениях воды [62]. Удаление из топлива серы, в обязательном порядке содержащейся в природном газе, поставляемом потребителям, в составе меркаптана, добавляемого по требованиям безопасности, технически не просто и приводит к дополнительным издержкам. Избыточное увлажнение топливной смеси, позволяющее исключить осаждение углерода в анодах, снижает КПД энергоустановки. Также никель химически

взаимодействует с наиболее перспективным на сегодняшний день среднетемпературным электролитом LSGM, что делает невозможным использование аналогичного керметного анода в ТОТЭ на основе данного электролита.

Исследование семейства $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ (LSTM) интересно с точки зрения поиска альтернативных анодных материалов при переходе к среднетемпературным ТОТЭ на основе твёрдых электролитов LSGM, а также анодных материалов, устойчивых к зауглераживанию и загрязнению топлива серой [62]. Изученные составы данного семейства химически стабильны в контакте с LSGM в окислительных и восстановительных условиях, обладают умеренными КТР ($11\text{--}14 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и достаточной проводимостью.

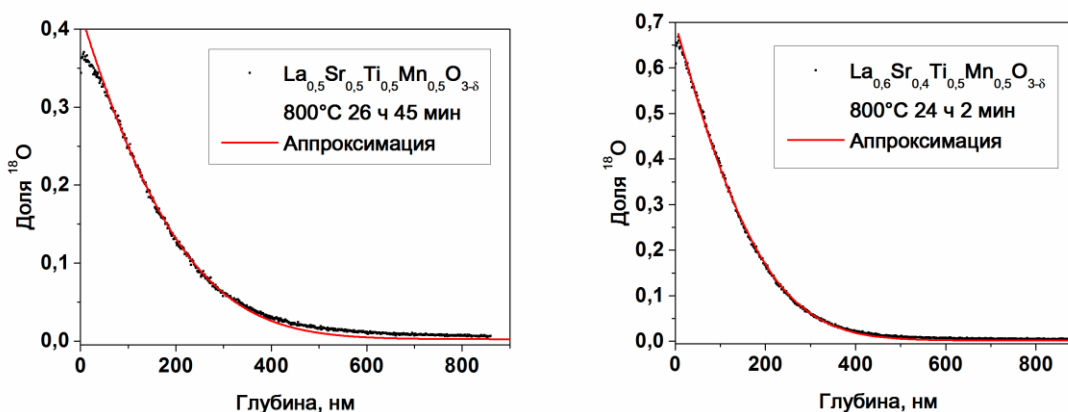


Рисунок 50 — Профили диффузии кислорода в $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ вместе с аппроксимирующими кривыми. На графиках указаны температура и время изотопного обмена

Результаты экспериментов по изотопному обмену кислорода в LSTM приведены на рисунках 50 и 51. Профили диффузии хорошо аппроксимируются, эффекта диффузии по границам зёрен практически не наблюдается.

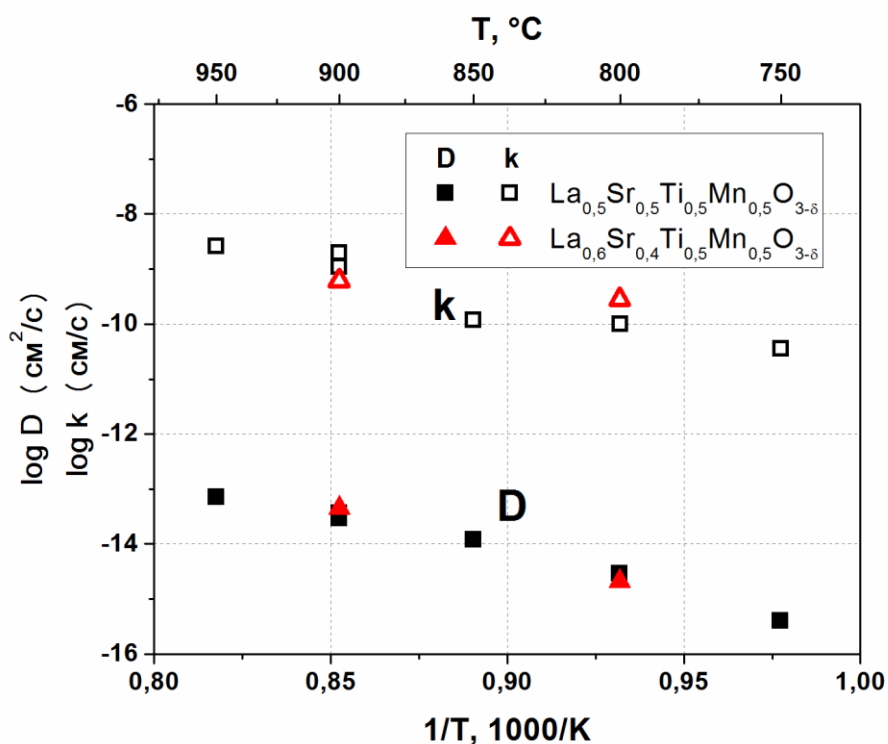


Рисунок 51 — Зависимость коэффициента диффузии и константы поверхностного обмена в $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Ti}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ от температуры

Коэффициент диффузии и константа поверхностного обмена в данных материалах оказались довольно низкими и сравнимыми с аналогичными параметрами в LSM. И если в LSM канал транспорта по поверхности и границам зёрен, имеет важное значение [38], в LSTM такого, по всей видимости, ожидать трудно. С другой стороны, LSTM рассматриваются как анодный материал, работающий в восстановительных условиях, в которых количество кислородных вакансий, а, следовательно, и подвижность кислорода, могут сильно измениться по сравнению с атмосферным давлением кислорода. Косвенным признаком способности решётки к изменению стехиометрии по кислороду служит химическое расширение, проявляющееся как нелинейность в зависимости удлинения от температуры, а также в зависимости удлинения от парциального давления кислорода при постоянной температуре. Эти эффекты проявлены в данном семействе материалов очень слабо [62], что с одной стороны говорит о его стабильности, но с другой не позволяет ожидать заметного роста ионной

проводимости в восстановительной атмосфере. Дополнительным косвенным подтверждением также можно считать независимость электронной проводимости от парциального давления кислорода [62]. Поэтому использование LSTM в качестве LSGM-совместимых среднетемпературных анодов вряд ли целесообразно, однако они могут оказаться полезными в качестве устойчивых к отравлению серой, стабильных анодов в высокотемпературных ТОТЭ в тех случаях, где надёжность важнее эффективности.

5.6 Корреляция коэффициента диффузии и константы поверхностного обмена

В классической работе [63] большое внимание было уделено корреляции между двумя независимо определяемыми параметрами диффузии. Наличие этой корреляции неудивительно, поскольку оба процесса — и объёмный транспорт, и поверхностный обмен — термоактивированы и сильно зависят от доли кислородных вакансий в решётке. Во многих материалах зависимость коэффициента диффузии от температуры обусловлена в основном изменением с температурой доли вакансий (например, [22]). Поверхностный обмен, опирающийся на последовательные процессы адсорбции кислорода, диссоциации, восстановления и встраивания в решётку, также зависит от доли вакансий через последний из перечисленных шагов, который, возможно, является самым медленным и определяющим скорость обмена. С другой стороны, как показано в [64], дефекты на поверхности сильно ускоряют диссоциативную адсорбцию, что опять приводит к той же зависимости, даже если лимитирующим является этот процесс. Интерес представляет конкретный вид зависимости $k(D)$, которую логично строить в логарифмическом масштабе. Вид этой зависимости может свидетельствовать, к примеру, о лимитирующей стадии в процессе поверхностного обмена.

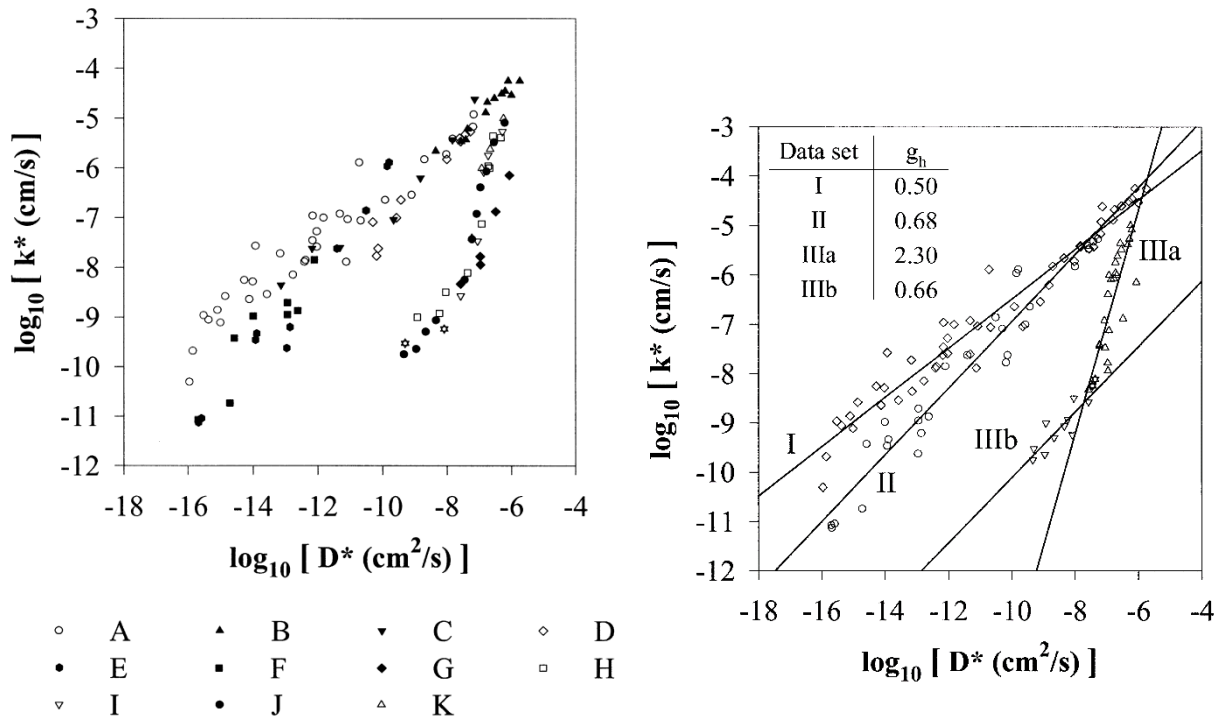


Рисунок 52 — Графики из [63], демонстрирующие корреляцию между коэффициентом диффузии и константой поверхностного обмена (а) различные символы соответствуют разным составам (б) различные символы соответствуют группам по величине электронной проводимости

Как отмечается в [63], первоначальная идея состояла в том, что вид этой зависимости различен для перовскитов и флюоритов, в результате чего большой массив точек по этим двум классам веществ разбивается на две группы. Это легко увидеть на рисунке 52. Перовскиты соответствуют наклону прямой около 0,5, тогда как флюориты в среднем около 1. При этом вторая группа демонстрирует излом: в области температур до 700°C наклон около 2/3, свыше 700°C — более 2. Интересно то, что две группы встречаются при высоких температурах в области $D \approx 10^{-6}$ см²/с, $k \approx 10^{-4}$ см/с, откуда делается вывод о вероятной абсолютности этих значений в качестве максимальных для твёрдых тел [63]. Различные виды зависимости, приводящей к этой точке, как полагалось, определяется типом структуры.

Однако это предположение нарушает $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$, который, будучи перовскитом, оказывается в компании флюоритов. Чтобы это объяснить, привлекается более общее предположение, согласно которому вид зависимости определяет не структура, а электронная проводимость. Как было замечено, на

графике на рисунке 52а электронная проводимость падает при движении из верхнего левого в нижний правый угол, и вместе с тем растёт наклон $\log k$ ($\log D$). Для иллюстрации этого наблюдения составы были разбиты на две группы: с высокой электронной проводимостью, низкой и с промежуточным значением (рисунок 52б).

Перейдём к данным, полученным в настоящей работе и проследим, как они соотносятся с предположениями [63]. Для этого обратим внимание на рисунок 53. К сожалению, количество точек, полученное для большинства составов, невелико, в отличие от погрешности, поэтому выводы о наклоне можно сделать не для каждого из них в отдельности. К примеру, данные LSM скорее следуют наклону 1, чем 0,5. Как было отмечено в разделе 5.1, расхождение с литературными данными по k в LSM при нижних температурах объясняется, по всей видимости, разными парциальными давлениями кислорода, при которых производился изотопный обмен. И всё же, трёх температур явно недостаточно, чтобы уверенно заявить о другом характере наблюдаемой зависимости.

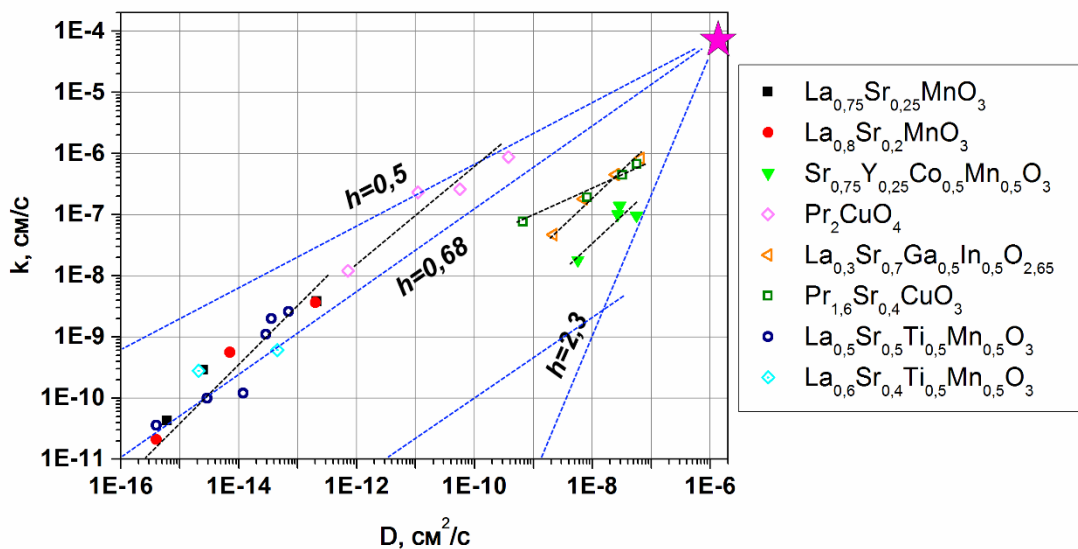


Рисунок 53 — Корреляция коэффициента диффузии и константы поверхностного обмена в полученных данных. Наклоны прямых из [63] подписаны, звездой отмечена предельная точка

В случае LSTM напротив, данных достаточно, чтобы констатировать наклон 1 с гораздо большей вероятностью, нежели 0,5, при том что это перовскит с высокой электронной проводимостью. Купрат Pr_2CuO_4 , качество данных по которому высоко, демонстрирует промежуточный наклон, в то время как является очень хорошим электронным проводником. Наклон 0,5 наблюдается для $\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_4$, хорошего электронного проводника, промежуточный — для $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.65}$, обладающего остаточной электронной проводимостью: эти данные с одной стороны соответствуют предложенной классификации. Но если учесть стремление к точке $(10^{-6}, 10^{-4})$, сразу два состава с высокой электронной проводимостью, $\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_4$ и $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, оказываются не в той группе, более того, они занимают пустую область между группами II и IIIa. Такая же ситуация наблюдается с никелатами, данные по которым были получены теми же авторами [65]. Данные по этим материалам при более низких температурах помогли бы понять, продолжается ли эта тенденция, или они в конце концов примыкают к одной из ветвей. В то же время, большинство точек действительно оказываются в узком секторе между прямыми 0,68 и 0,5, проведёнными из предельной точки.

Возможно, разбиение как минимум на две ветви на самом деле имеет место, и эти ветви определяют довольно широкие области существования точек, но данные, полученные в работе, свидетельствуют о существовании промежуточных ветвей. Даже если состав принадлежит ветви с наклоном 0,5, это не означает, что зависимость, построенная только для этого состава будет иметь тот же наклон. Это можно заметить не только по результатам данной работы, но и на графиках в работе [63], где некоторые составы с высокой электронной проводимостью проявляют значительно большие наклоны, нежели 0,5. Указанные противоречия говорят о том, что простое предположение о зависимости положения точек $\log k$ ($\log D$) на плоскости и наклона соответствующей регрессионной кривой от электронной проводимости неверно, и картина более сложна. Наклон определяется отношением энергий активации обмена и диффузии. Обмен кислородом с газовой фазой — многостадийный процесс и его энергия активации

задаётся одной или несколькими лимитирующими стадиями, которые могут быть различны для различных материалов.

5.7 Выводы

- 1) С помощью методики IEDP получены температурные зависимости коэффициента диффузии и константы поверхностного обмена в катодных материалах $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$, согласующиеся с литературными данными, а также зависимости для новых катодных материалов $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, Pr_2CuO_4 , $\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_4$, анодных материалов $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ и электролита $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.65}$.
- 2) Установлено, что различия между указанными зависимостями для $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ не превышают соответствующие стандартные отклонения от прямых.
- 3) Установлено, что коэффициент диффузии кислорода в катодном материале $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (SYCM) при 700–900°C незначительно превосходит таковой в $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF), константа поверхностного обмена, напротив, уступает на 1,5 порядка, что однозначно говорит в пользу большей эффективности LSCF при температурах от 650°C. Меньшие значения энергий активации в SYCM свидетельствуют о том, что при температурах от 500°C и ниже преимущество LSCF может быть неочевидно.
- 4) Установлено, что коэффициент диффузии кислорода в $\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_4$ при 900°C на порядок выше, чем в Pr_2CuO_4 , а за счёт меньшей энергии активации при снижении температуры разница возрастает. Этот результат коррелирует с предположением об активной роли слоёв типа каменной соли в диффузии кислорода в слоистых структурах T- и T*-фаз. По коэффициенту диффузии кислорода $\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_4$ занимает промежуточное положение между $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ и LSCF. С учётом полной проводимости около

40 См/см при 800°C, это делает его перспективным катодным материалом для ТОТЭ.

- 5) Установлено, что, вопреки предположениям, коэффициент диффузии кислорода в твёрдом электролите $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.65}$ значительно уступает таковому в YSZ и тем более в LSGM. Энергия активации диффузии кислорода в $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.65}$ превышает энергии активации в YSZ и LSGM. Данный результат говорит о том, что использование $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.65}$ в качестве твёрдого электролита ТОТЭ не имеет перспективы.
- 6) Установлено, что коэффициент диффузии и константа поверхностного обмена кислорода в анодных материалах $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ низкие и сравнимы с данными параметрами в LSM. Значительное их повышение в восстановительной атмосфере представляется маловероятным. Поэтому использование LSTM в качестве среднетемпературных анодов нецелесообразно, однако они могут найти применение в качестве устойчивых к отравлению серой, стабильных анодов в высокотемпературных ТОТЭ в тех случаях, где надёжность важнее эффективности.
- 7) Анализ корреляции коэффициента диффузии и константы поверхностного обмена кислорода в полученных данных с точки зрения классификации, предложенной в работе [63], с одной стороны, подтвердил общую картину распределения экспериментальных точек на плоскости $(\log D, \log k)$ и некоторые характерные тенденции. С другой стороны, экспериментальные данные, в том числе полученные самими авторами [63], противоречат гипотезе о том, что наклон кривых $\log k$ ($\log D$) и само их положение на плоскости определяется электронной проводимостью материала. Более того, существование нескольких ветвей точек на плоскости $(\log D, \log k)$ находится под вопросом, поскольку найдены как минимум три различных состава, параметры которых лежат в областях, не подпадающих под предложенную классификацию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертационная работа, изложенная выше, имеет практический характер, так как выполнена в русле задачи по оптимизации электродов ТОТЭ. Разработанная одномерная модель пористого электрода нацелена на выделение основных параметров, влияющих на полное сопротивление электрода, и на возможность вычисления этих параметров на основе аппроксимации спектров импеданса. Экспериментальная проверка на модельных электродах стандартного вида подтвердила правомерность модели: она хорошо аппроксимирует спектры, а эволюция её параметров во времени и вследствие направленной модификации электрода происходит в соответствии с их физическим смыслом. В результате получен удобный инструмент для обработки и анализа спектров импеданса в части, ответственной за распределённую в пористом электроде электрохимическую реакцию, а также для направленной оптимизации электродов по толщине и микроструктуре. Исследования диффузии кислорода в функциональных материалах методом изотопного обмена также имели своей целью оптимизацию электродов, но уже по составу — были проведены серии экспериментов и получены транспортные характеристики новых составов, что позволило сделать ряд выводов. Так, оказалось, что $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.65}$ обладает недостаточной ионной проводимостью для применения в качестве электролита, а допированный стронцием купрат празеодима $\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_4$, имеющий в структуре слои типа каменной соли, демонстрирует гораздо более быструю диффузию кислорода, нежели Pr_2CuO_4 без таких слоёв. Была проверена гипотеза о связи ионного числа переноса в материале с характером корреляции между коэффициентом диффузии и константой поверхностного обмена в данном материале — полученные данные противоречат предположенной в литературе закономерности.

ВЫВОДЫ

- 1) Разработана универсальная макроскопическая одномерная модель пористого электрода на основе распределённых элементов, описывающая распределённую реакцию смены носителей заряда. В общем виде вычислен импеданс электрической цепи распределённых элементов 6 типов, имеющей топологию трёхгранной призмы.
- 2) Анализ разработанной модели пористого электрода и полученных с её помощью выражений показал, что:
 - существует оптимальная толщина электрода, при которой его сопротивление минимально; она зависит от отношения сопротивления реакции к сумме электронного и ионного сопротивлений; недостаточная толщина сопровождается высоким сопротивлением и характерной формой годографа импеданса с перегибом;
 - при расчёте импеданса электродов с типичными параметрами можно пренебречь током смещения, вызванным электрической поляризацией в макромасштабе;
 - в том случае, когда одна из компонент проводимости (электронная или ионная) значительно превосходит другую, полное сопротивление пористого электрода практически не зависит от доминирующей компоненты проводимости;
 - аппроксимация экспериментальных спектров импеданса электродов позволяет получить удельные электронное и ионное сопротивление, удельные сопротивление и ёмкость реакции в материале электрода; больше независимых параметров можно извлечь из спектров импеданса электродов, имеющих толщину, близкую к характеристической, тогда как значительное отклонение от неё приводит к уменьшению их числа.
- 3) С помощью аппроксимации экспериментальных спектров импеданса ячеек Ni-YSZ|YSZ|Ni-YSZ показано, что разработанная модель хорошо описывает

импеданс керметного Ni-YSZ электрода; анализ изменения параметров электрода, получаемых из аппроксимации, показал, что:

- рост сопротивления электрода со временем обусловлен ростом удельного сопротивления реакции, что согласуется с наблюдаемыми микроструктурными изменениями в электроде;
 - импрегнация электрода никелем с дозой $0,3 \text{ мг/см}^3$ приводит к первоначальному уменьшению сопротивления реакции более, чем в два раза, и к последующему ускорению его роста со временем, что вызвано возникновением в результате импрегнации в порах электрода наноразмерных зёрен никеля.
- 4) С помощью методики IEDP получены температурные зависимости коэффициента диффузии и константы поверхностного обмена в катодных материалах $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$, согласующиеся с литературными данными, а также зависимости для новых катодных материалов $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, Pr_2CuO_4 , $\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_4$, анодных материалов $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ и электролита $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.65}$. Результаты исследования показали, что:
- различия между указанными зависимостями для $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ не превышают соответствующие стандартные отклонения измерений;
 - $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ как минимум на порядок уступает классическому $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ по скорости поверхностного обмена;
 - высокий коэффициент диффузии кислорода в слоистых купратах празеодима коррелирует с наличием слоёв типа каменной соли, а состав $\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_4$ демонстрирует характеристики, близкие к $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$, что делает его перспективным катодным материалом для ТОТЭ;
 - коэффициент диффузии кислорода в $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.65}$ значительно уступает таковому в YSZ и тем более в LSGM, так что использование

$\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.65}$ в качестве твёрдого электролита ТОТЭ не имеет перспективы;

- коэффициент диффузии и константа поверхностного обмена кислорода в анодных материалах $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ низкие и сравнимы с данными параметрами в LSM, поэтому они могут найти применение только в составе композитных анодов высокотемпературных ТОТЭ в случаях, где надёжность важнее эффективности;
- гипотеза, изложенная в литературе, о прямой связи электронной проводимости в материале с характером корреляции между коэффициентом диффузии и константой поверхностного обмена противоречит результатам экспериментальных исследований, полученным в диссертации.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

[1] Графов, Б.М. Электрохимические цепи переменного тока / Б.М.Графов, Е.А.Укше. — М: Наука, 1973. — 128 с.

[2] Стойнов, З.Б. Электрохимический импеданс / З.Б.Стойнов, Б.М.Графов, Б.Саввова-Стойнова, В.В.Ёлкин. — М: Наука, 1991. — 336 с.

[3] Macdonald, J.R. Impedance Spectroscopy Theory, Experiment and Applications / Edited by J.R.Macdonald and E.Barsoukov. — 2nd edition. — New Jersey: Wiley-Interscience, 2005. — 595 p. — ISBN: 0-471-64749-7.

[4] Leonide, A. SOFC Modelling and Parameter Identification by means of Impedance Spectroscopy / A.Leonide. — Karlsruhe: KIT Scientific Publishing, 2010. — 147 p. — ISBN 978-3-86644-538-3.

[5] Jacquelin, J. A number of models for CPA of conductors and for relaxation in non-Debye dielectrics / J.Jacquelin // Journal of Non-Crystalline Solids. — 1991. — V. 131–133. — pp. 1080–1083.

[6] Shoar Abouzari, M.R. On the physical interpretation of constant phase elements / M.R.Shoar Abouzari, F.Berkemeier, G.Schmitz, D.Wilmer // Solid State Ionics. — 2009. — V. 180. — pp. 922–927.

[7] Adler, S.B. Limitations of charge-transfer models for mixed-conducting oxygen electrodes / S.B.Adler. // Solid State Ionics. — 2000. — V. 135. — pp. 603–612.

[8] Lasia, A. Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications / A.Lasia // Modern Aspects of Electrochemistry. — N.Y.: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999. — V. 32 — pp. 143–248.

[9] Boukamp, B.A. Interpretation of the Gerischer impedance in solid state ionics / B.A.Boukamp, H.J.M.Bouwmeester // Solid State Ionics. — 2003. — V. 157. — pp. 29–33.

[10] de Levie, R. Electrochemical response of porous and rough electrodes / R.de Levie // *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*. — N.Y.: Interscience, 1967. — V. 6. — p. 329.

[11] Gewies, S. Physically Based Impedance Modeling of Ni/YSZ Cermet Anodes / S.Gewies, W.G.Bessler // *Journal of the Electrochemical Society*. — 2008. — V. 155(9). — pp. B937–B952.

[12] Adler, S.B. Electrode Kinetics of Porous Mixed-Conducting Oxygen Electrodes / S.B.Adler, J.A.Lane, B.C.H.Steele // *Journal of The Electrochemical Society*. — 1996. — V. 143(11). — pp. 3554–3564.

[13] Dhanda, A. Diffusion Impedance Element Model for the Triple Phase Boundary / A.Dhanda, H.Pitsch, R.O'Hayre // *Journal of The Electrochemical Society*. — 2011. — V. 158(8). — pp. B877–B884.

[14] Sunde, S. Simulations of Composite Electrodes in Fuel Cells / S.Sunde // *Journal of Electroceramics*. — 2000. — V. 5(2). — pp. 153–182.

[15] Nam, J.H. A comprehensive micro-scale model for transport and reaction in intermediate temperature solid oxide fuel cells / J.H.Nam, D.H.Jeon // *Electrochimica Acta*. — 2006. — V. 51. — pp. 3446–3460.

[16] Jo, D.H. Optimization of physical parameters of solid oxide fuel cell electrode using electrochemical model / D.H.Jo, J.H.Chun, K.T.Park, J.W.Hwang, J.Y.Lee, H.W.Jung, S.H.Kim // *Korean J. Chem. Eng.* — 2011. — V. 28(9). — pp. 1844–1850.

[17] Costamagna, P. Micro-modelling of solid oxide fuel cell electrodes / P.Costamagna, P.Costa, V.Antonucci // *Electrochimica Acta*. — 1998. — V. 43. — pp. 375–394.

[18] Paasch, G. Theory of the electrochemical impedance of macrohomogeneous porous electrodes / G.Paasch, K.Micka, P.Gersdorf // *Electrochimica Acta*. — 1993. — V. 38. — pp. 2653–2662.

[19] Чеботин, В.Н. Химическая диффузия в твёрдых телах / В.Н.Чеботин. — М.: Наука, 1989. — 208 с.

[20] Bassat, J.-M. Oxygen isotopic exchange: A useful tool for characterizing oxygen conducting oxides / J.-M.Bassat, M.Petitjean, J.Fouletier, C.Lalanne, G.Caboche, F.Mauvy, J.-C.Grenier // *Applied Catalysis A: General*. — 2005. — V. 289. — pp. 84–89.

[21] De Souza, R.A. Determining oxygen isotope profiles in oxides with Time-of-Flight SIMS / R.A.De Souza, J.Zehnpfenning, M.Martin, J.Maier // *Solid State Ionics*. — 2005. — V. 176. — pp. 1465–1471.

[22] De Souza, R.A. Oxygen transport in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ perovskites Part I. Oxygen tracer diffusion / R.A.De Souza, J.A.Kilner // *Solid State Ionics*. — 1998. — V. 106. — pp. 175–187.

[23] Simpson, L.A. Oxygen Exchange and Diffusion in Calcia-Stabilized Zirconia / L.A.Simpson, R.E.Carter // *Journal of The American Ceramic Society*. — 1966. — V. 49(3). — pp. 139–144.

[24] Tannhauser, D.S. The Determination of the Oxygen Self-Diffusion and Gas-Solid Exchange Coefficients for Stabilized Zirconia by SIMS / D.S.Tannhauser, J.A.Kilner, B.C.H.Steele // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. — 1983. — V. 218. — pp. 504–508.

[25] Carter, S. Oxygen transport in selected nonstoichiometric perovskite-structure oxides / S.Carter, A.Selcuk, R.J.Chater, J.Kajda, J.A.Kilner, B.C.H.Steele // *Solid State Ionics*. — 1992. — V. 53-56. — pp. 597-605.

[26] Hammouche, A. Electrocatalytic Properties and Nonstoichiometry of the High Temperature Air Electrode $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ / A.Hammouche, E.Siebett, A.Hammou, M.Kleitz, A.Caneiro // *J. Electrochem. Soc.* — 1991. — V. 138. — pp. 1212–1216.

[27] Beltzner, A. Oxygen chemical diffusion in strontium doped lanthanum manganites / A.Beltzner, T.M.Gur, R.A.Huggins // *Solid State Ionics*. — 1992. — V. 57(3-4). — pp. 327–337.

[28] Inoue, T. Ionic and electronic conductivities of LaCoO_3 - and LaMnO_3 -based perovskite-type oxides measured by the a.c. impedance method with electron-blocking electrodes / T.Inoue, J.Kamimae, M.Ueda, K.Eguchi, H.Arai // *Journal of Materials Chemistry*. — 1993. — V. 3. — pp. 751–754.

[29] Baharuddin, N.A. Fabrication Methods for Planar Solid Oxide Fuel Cells: A Review / N.A.Baharuddin, A.Muchtar, A.B.Sulong, H.Abdullah // *Advanced Materials Research*. — 2013. — V. 662. — pp. 396-401.

[30] Brockner, W. Thermal decomposition of nickel nitrate hexahydrate, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, in comparison to $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / W.Brockner, C.Ehrhardt, M.Gjikaj // *Thermochimica Acta*. — 2007. — V. 456. — pp. 64–68.

[31] Crank, J.A. *The mathematics of diffusion*. — Oxford: Clarendon Press, 1975. — 414 p. — ISBN 0-19-853411-6.

[32] Jamnik, J. Generalised equivalent circuits for mass and charge transport: chemical capacitance and its implications / J.Jamnik, J.Maier // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2001. — V. 3. — pp. 1668–1678.

[33] Fedotov, Y. Continuum modeling of solid oxide fuel cell electrodes: introducing the minimum dissipation principle / Y.Fedotov, S.Bredikhin // *Journal of Solid State Electrochemistry*. — 2013. — V. 17(7). — pp. 2049–2054. — DOI 10.1007/s10008-013-2063-x.

[34] Primdahl, S. «Gas Diffusion Impedance in Characterization of Solid Oxide Fuel Cell Anodes / S.Primdahl, M.Mogensen // *Journal of The Electrochemical Society*. — 1999. — V. 146(8). — pp. 2827–2833.

[35] Aaberg, R.J. Morphological Changes at the Interface of the Nickel-Yttria Stabilized Zirconia Point Electrode / R.J.Aaberg, R.Tunold, M.Mogensen, R.W.Berg, R.Odegár // *J. Electrochem. Soc.* — 1998. — V. 145(7). — pp. 2244–2252.

[36] Keane, M. Role of initial microstructure on nickel-YSZ cathode degradation in solid oxide electrolysis cells / M.Keane, H.Fan, M.Han, P.Singh // *International Journal of Hydrogen Energy.* — 2014. — V. 39. — pp. 18718–18726.

[37] Badwal, S.P.S. Scandia-zirconia electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cell operation / S.P.S.Badwal, F.T.Ciacchi, D.Milosevic // *Solid State Ionics.* — 2000. — V. 136–137. — pp. 91–99.

[38] De Souza, R.A. A SIMS study of oxygen tracer diffusion and surface exchange in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+\delta}$ / R.A.De Souza, J.A.Kilner, J.F.Walker // *Materials Letters.* — 2000. — V. 43. — pp. 43–52.

[39] Ivers-Tiffée, E. Materials and technologies for SOFC-components / E.Ivers-Tiffée, A.Weber, D.Herbstritt // *Journal of the European Ceramic Society.* — 2001. — V. 21(10–11). — pp. 1805–1811.

[40] Kakinuma, K. Thermal Expansion and Electrical Conductivity of Perovskite Oxide $(\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{CoO}_{3-\delta}$ (Ln=La, Nd and Sm) / K.Kakinuma, T.Arisaka, H.Yamamura // *Journal of the Ceramic Society of Japan.* — 2004. — V. 112(6). — pp. 342–346.

[41] Tu, H.Y. $\text{Ln}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (Ln=La, Pr, Nd, Sm, Gd) for the electrode in solid oxide fuel cells / H.Y.Tu, Y.Takeda, N.Imanishi, O.Yamamoto // *Solid State Ionics.* — 1999. — V. 117(3–4). — pp. 277–281.

[42] Tai, L.-W. Structure and electrical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. Part 1. The system $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ / L.-W.Tai, M.M.Nasrallah, H.U.Anderson, D.M.Sparlin, S.R.Sehlin // *Solid State Ionics.* — 1995. — V. 76. — pp. 259–271.

[43] Lane, J.A. Oxygen transport in $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ / J.A.Lane, S.J.Benson, D.Waller, J.A.Kilner // *Solid State Ionics.* — 1999. — V. 121. — pp. 201–208.

[44] Istomin, S.Ya. Crystal Structure of the Novel Complex Cobalt Oxide $\text{Sr}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{CoO}_{2.62}$ / S.Ya.Istomin, J.Grins, G.Svensson, O.A.Drozhzhin, V.L.Kozhevnikov, E.V.Antipov, J.P.Attfield // *Chemistry of Materials*. — 2003. — V. 15(21). — pp. 4012–4020.

[45] Istomin, S.Ya. Thermal expansion behavior and high-temperature transport properties of $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{10.5+y}$, $x= 0.0, 1.0, 2.0$ and 3.0 / S.Ya.Istomin, O.A.Drozhzhin, Ph.S.Napolsky, S.N.Putilin, A.A.Gippius, E.V.Antipov // *Solid State Ionics*. — 2008. — V. 179. — pp. 1054–1057.

[46] Burmistrov, I. $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-y}$ Perovskite Cathode for Solid Oxide Fuel Cells / I.Burmistrov, O.A.Drozhzhin, S.Ya.Istomin, V.V.Sinitsyn, E.V.Antipov, S.I.Bredikhin // *Journal of The Electrochemical Society*. — 2009. — V. 156(10). — pp. B1212-B1217.

[47] Esquirol, A. Oxygen transport in $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$ / $\text{Ce}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{O}_{2-x}$ composite cathode for IT-SOFCs / A. Esquirol, J. Kilner, N. Brandon // *Solid State Ionics*. — 2004. — V. 175. — pp. 63–67.

[48] Adler, S.B. Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes // *Chemical Reviews*. — 2004. — V. 104(10). — pp. 4791–4843.

[49] Boehm, E. Oxygen transport properties of $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ mixed conducting oxides / E.Boehm, J.-M.Bassat, M.C.Steil, P.Dordor, F.Mauvy, J.-C.Grenier // *Solid State Sciences*. — 2003. — V. 5(7). — pp. 973–981.

[50] Chroneos, A. Anisotropic oxygen diffusion in tetragonal $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$: molecular dynamics calculations / A.Chroneos, D.Parfitt, J.A.Kilner, R.W.Grimes // *Journal of Materials Chemistry*. — 2010. — V. 20. — pp. 266–270.

[51] Zheng, K. Evaluation of Ln_2CuO_4 (Ln: La, Pr, Nd) oxides as cathode materials for IT-SOFCs / K.Zheng, A.Gorzowska-Sobas, K.Swierczek // *Materials Research Bulletin*. — 2012. — V. 47(12). — pp. 4089–4095.

[52] Mazo, G.N. Structural and transport properties of the layered cuprate Pr_2CuO_4 / G.N.Mazo, Y.A.Mamaev, M.Z.Galin, M.S.Kaluzhskikh, A.K.Ivanov-Schitz // *Inorganic Materials*. — 2011. — V. 47(11). — pp. 1218–1226.

[53] Mazo, G.N. Influence of structural arrangement of R_2O_2 slabs of layered cuprates on high-temperature properties important for application in IT-SOFC / G.N.Mazo, S.M.Kazakov, L.M.Kolchina, S.Ya.Istomin, E.V.Antipov, N.V.Lyskov, M.Z.Galin, L.S.Leonova, Yu.S.Fedotov, S.I.Bredikhin, Y.Liu, G.Svensson, Z.Shen // *Solid State Ionics*. — 2014. — V. 257. — pp. 67–74.

[54] Kaluzhskikh, M.S. High-temperature crystal structure and transport properties of the layered cuprates Ln_2CuO_4 , $\text{Ln}=\text{Pr}$, Nd and Sm / M.S.Kaluzhskikh, S.M.Kazakov, G.N.Mazo, S.Ya.Istomin, E.V.Antipov, A.A.Gippius, Y.Fedotov, S.I.Bredikhin, Y.Liu, G.Svensson, Z.Shen // *Journal of Solid State Chemistry*. — 2011. — 184. — pp. 698–704.

[55] Hwang, H.Y. Crystallographic evolution, $T' \rightarrow T^* \rightarrow T$, in $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ / H.Y.Hwang, S.-W.Cheong, A.S.Cooper, L.W.Rupp, B.Batlogg, G.H.Kwei, Z.Tan // *Physica C: Superconductivity*. — 1992. — V. 192(3–4). — 362–371.

[56] Steele, B.C.H. Material science and engineering: The enabling technology for the commercialisation of fuel cell systems / B.C.H.Steele // *Journal of Materials Science*. — 2001. — V. 36(5). — pp. 1053–1068.

[57] Huang, K. Superior Perovskite Oxide-Ion Conductor; Strontium- and Magnesium-Doped LaGaO_3 : I, Phase Relationships and Electrical Properties / K.Huang, R.S.Tichy, J.B.Goodenough // *Journal of American Ceramic Society*. — 1998. — V. 81(10). — pp. 2565–2575.

[58] Goodenough, J.B. Oxide-ion conduction in $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ and $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{MO}_8$ ($\text{M}=\text{Ce}$, Hf , or Zr) / J.B.Goodenough, J.E.Ruiz-Diaz, Y.S.Zhen // *Solid State Ionics*. — 1990. — V. 44(1). — pp. 21–31.

[59] Kakinuma, K. Oxide-ion conductivity of the perovskite-type solid-solution system, $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{La}_y)_2\text{In}_2\text{O}_{5+y}$ / K.Kakinuma, H.Yamamura, H.Haneda, T.Atake // *Solid State Ionics*. — 2002. — V. 154–155. — pp. 571–576.

[60] Istomin, S.Ya. Crystal structure and high-temperature electrical conductivity of novel perovskite-related gallium and indium oxides / S.Ya.Istomin, E.V.Antipov, Yu.S.Fedotov, S.I.Bredikhin, N.V.Lyskov, S.Shafeie, G.Svensson, Y.Liu, Z.Shen // *Journal of Solid State Electrochemistry*. — 2013. — V. 18(5).— pp. 1415–1423.— DOI 10.1007/s10008-013-2190-4.

[61] Manning, P.S. The kinetics of oxygen transport in 9.5 mol % single crystal yttria stabilised zirconia / P.S. Manning, J.D. Sirman, R.A. De Souza, J.A. Kilner // *Solid State Ionics*. — 1997. — V. 100. — pp. 1–10.

[62] Kolotygin, V.A. Electrical, electrochemical, and thermomechanical properties of perovskite-type $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-y}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.15-0.75$, $y=0-0.05$) / V.A.Kolotygin, E.V.Tsipis, A.I.Ivanov, Y.A.Fedotov, I.N.Burmistrov, D.A.Agarkov, V.V.Sinitsyn, S.I.Bredikhin, V.V.Kharton // *Journal of Solid State Electrochemistry*. — 2012. — V. 16. — pp. 2335–2348.

[63] De Souza, R.A. Oxygen transport in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ perovskites Part II. Oxygen surface exchange / R.A.De Souza, J.A.Kilner // *Solid State Ionics*. — 1999. — V. 126. — 153–161.

[64] Henrich, V.E. Fundamentals of gas-surface interactions on metal oxides / V.E.Henrich, P.A.Cox // *Applied Surface Science*. — 1993. — V. 72(4). — pp. 277–284.

[65] Skinner, S.J. Oxygen diffusion and surface exchange in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ / S.J.Skinner, J.A.Kilner // *Solid State Ionics*. — 2000. — V. 135 — pp. 709–712.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1.

Для сокращения записи введём вспомогательные переменные:

$$\begin{aligned}
 I_1 &= \sqrt{\lambda_1}(z_i v_1 + z_i + v_1 \rho_s) & I_2 &= \sqrt{\lambda_2}(z_i v_2 + z_i + v_2 \rho_s) \\
 E_1 &= \sqrt{\lambda_1}(z_e v_1 + z_e + \rho_s) & E_2 &= \sqrt{\lambda_2}(z_e v_2 + z_e + \rho_s) \\
 \alpha_1 &= h\sqrt{\lambda_1} & \alpha_2 &= h\sqrt{\lambda_2} \\
 \beta_1 &= \frac{v_1 + 1}{\sqrt{\lambda_1}} & \beta_2 &= \frac{v_2 + 1}{\sqrt{\lambda_2}} \\
 \theta_1 &= th(\alpha_1) \left(\frac{\rho_i}{ch(\alpha_2)} - \rho_e v_2 \right) E_1 & \theta_2 &= th(\alpha_2) \left(\frac{\rho_i}{ch(\alpha_1)} - \rho_e v_1 \right) E_2
 \end{aligned}$$

$$\psi_1 = \left(\frac{v_1}{ch(\alpha_1)ch(\alpha_2)} - v_2 \right) E_1 + th(\alpha_1)th(\alpha_2)v_1 E_2$$

$$\psi_2 = \left(\frac{v_2}{ch(\alpha_1)ch(\alpha_2)} - v_1 \right) E_2 + th(\alpha_1)th(\alpha_2)v_2 E_1$$

Импеданс модели даётся выражением:

$$\boxed{
 \begin{aligned}
 Z &= \frac{z_\varphi}{\rho_e \rho_i + z_\varphi(\rho_e + \rho_i)} \left\{ \rho_e \rho_i h - z_\varphi \left[\frac{ch(\alpha_1)ch(\alpha_2)}{v_2 ch(\alpha_2) - v_1 ch(\alpha_1)} \left(\frac{\theta_1 \beta_1}{E_1} - \frac{\theta_2 \beta_2}{E_2} \right) + \right. \right. \\
 &\quad \left. \frac{\theta_2 - \theta_1}{I_2 \psi_1 + I_1 \psi_2} \left(\frac{sh(\alpha_1)sh(\alpha_2)(v_2 I_1 \beta_1 + v_1 I_2 \beta_2) - ch(\alpha_1)ch(\alpha_2)(v_2 I_2 \beta_1 + v_1 I_1 \beta_2) + v_2 I_1 \beta_2 + v_1 I_2 \beta_1}{v_2 ch(\alpha_2) - v_1 ch(\alpha_1)} + \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. I_2 \beta_1 - I_1 \beta_2 \right) \right] \left. \right\}
 \end{aligned}$$